

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

**G. Tammann**  
in Göttingen

und

**Richard Lorenz**  
in Frankfurt a. M.



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 8. Oktober 1928

## I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
RICHARD LORENZ: Bemerkungen über das neue Massenwirkungsgesetz. Nr. 6. Zur Frage der Vertauschbarkeit der Komponenten innerhalb der Gleichung des neuen M.W.G. Mit einer Figur im Text. (23. Juli 1928.)	257
GERHART JANDER und DIETRICH MOJERT: Quantitative Trennungen und Bestimmungen durch Verflüchtigung mittels Salzsäuregas. 7. Mitteilung. Die Trennung und Bestimmung der Bestandteile von Wolframaten. Mit einer Figur im Text. (13. August 1928.)	270
W. HERZ: Über die charakteristische Dichte und die Eigenschaften von Flüssigkeiten. (1. August 1928.)	277
KARL JELLINEK und A. RUDAT: Über die Fluortensionen von Metallfluoriden und die chemischen Konstanten von Fluor und Fluorwasserstoff. Mit 6 Figuren im Text. (16. Juli 1928.)	281
W. RAWITZER: Spontane und lineare Kristallisationsgeschwindigkeit in binären Gemischen. Mit 5 Figuren im Text. (12. Juli 1928.)	321
KURT FISCHBECK und ERICH EINECKE: Elektrochemische Reduktion fester Elektroden. III. Mitteilung. Zur Kenntnis der Chromite. Mit 5 Figuren im Text. (13. August 1928.)	335
KURT FISCHBECK und ERICH EINECKE: Über die elektrochemische Reduktion fester Stoffe. IV. Mitteilung. Reduktion einiger Sulfide. (13. August 1928.)	341
F. KRAUSS: Die Verbindungen des Osmium(VIII)-oxydes. (9. Juli 1928.)	343
KIN'ICHI SOMEYA: Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. XI. Bestimmung von Phosphorsäure unter Anwendung von Zink- und Cadmiumamalgam. (5. Juli 1928.)	347
A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR: Einfluß der Änderung der Intensität des einfallenden Lichtes auf die Geschwindigkeit einiger photochemischer Reaktionen. (30. Mai 1928.)	357
A. KURTENACKER und A. CZERNOTZKY: Die Überführung der Thio- schwefelsäure in Polythionsäuren mit Hilfe von Katalysatoren. (25. August 1928.)	367
F. PANETH, H. GEHLEN u. K. PETERS: Heliumuntersuchungen. IV. Über den Heliumgehalt von Erdgasen. Mit einer Figur im Text. (1. August 1928.)	383
ADOLF CZERNOTZKY: Der Nachweis von Pentathionsäure neben schwefeliger Säure. (25. August 1928.)	402
ERWIN BIRK: Über mehrkernige Kobaltamine und über eine ergiebige Herstellungsweise des Nichtelektrolyten $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ . (10. August 1928.)	405

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- A. SIMON: Über die Konstitution von Natriumplumbat. (25. August 1928.)
- G. TAMMANN und A. HEINZEL: Zur Bestimmung der Löslichkeitskurven von Mischkristallen bei kleinen Konzentrationen und die Verlagerung der Zwischensubstanz beim Erhitzen. (6. September 1928.)
- G. TAMMANN, A. HEINZEL und F. LAASS: Die Empfindlichkeit des Nachweises geringer Beimengungen im Cadmium und Kupfer. (6. September 1928.)
- G. TAMMANN und SALZE: Die Empfindlichkeit des Nachweises geringer Beimengungen im Eisen. (6. September 1928.)
- G. TAMMANN und A. SWORYKIN: Zur Bestimmung der Temperatur des Zusammenbackens. (6. September 1928.)
- O. RUFF und E. ASCHER: Das Chlorfluorid. (11. September 1928.)
- R. SCHWARZ und H. GIESE: Über die Peroxyde des Titans, Zirkons, Hafniums und Thoriums. (11. September 1928.)
- E. WENDEHORST: Molybdänsäure-Selensäure. (12. September 1928.)
- R. FRICKE und K. MEYRING: Beiträge zur Chemie des Galliums. II. (12. Sept. 1928.)
- G. F. HÜTTIG: Zur Kenntnis des Systems Zinkoxyd/Wasser. (12. September 1928.)
- A. THIEL u. L. JUNGFER: Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 15. Mittlg. Über Phenolphthalein und einige seiner Homologen. (12. September 1928.)
- D. G. R. BONNEL: Über Gele der Tonerde. (18. September 1928.)
- K. GEBAUER: Über Cadmiumacetylide. (19. September 1928.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



# Bemerkungen über das neue Massenwirkungsgesetz. Nr. 6.

## Zur Frage der Vertauschbarkeit der Komponenten innerhalb der Gleichung des neuen M.W.G.

VON RICHARD LORENZ.

Mit einer Figur im Text.

Erfahrungsgemäß ist uns wiederholt die Frage entgegengetreten, ob es denn einerlei ist, in welcher Weise man eine chemische Reaktion schreibt und bezeichnet, wenn doch die Gleichgewichtsisotherme unsymmetrisch über das Netz der symmetrisch liegenden Hyperbeln läuft, welche das ideale Massenwirkungsgesetz darstellen. In Fig. 1

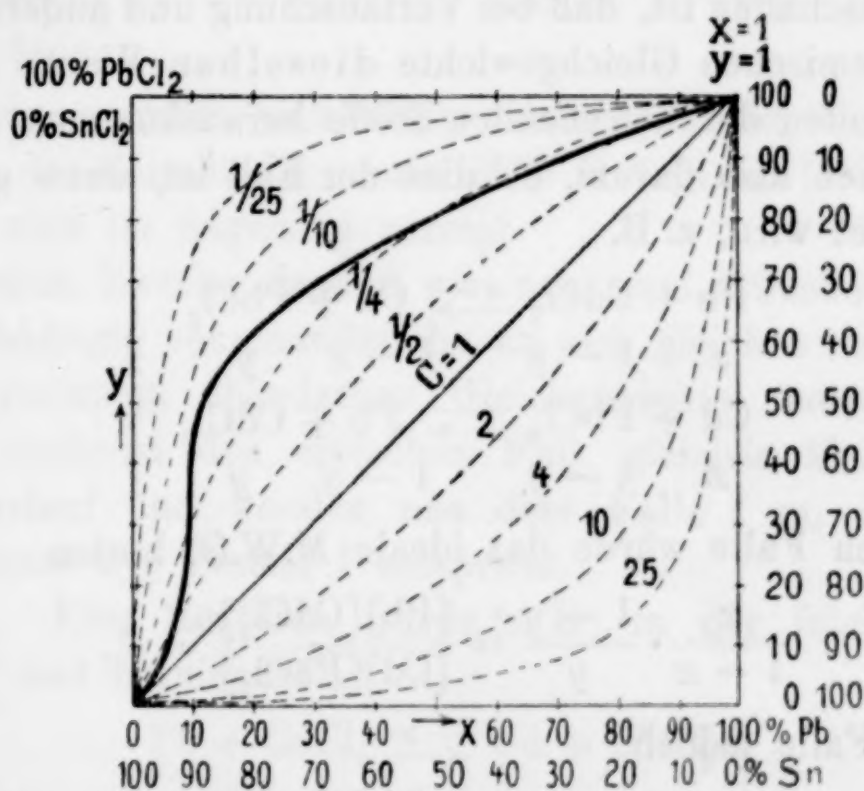


Fig. 1.

ist schematisch die Lage der Isotherme eines kondensierten Gleichgewichtes<sup>1)</sup> nach dem experimentellen Verlauf und der damit übereinstimmenden Formel des neuen M.W.G. in Gestalt der stark ausgezogenen Linie über die symmetrisch verlaufenden gestrichelten

<sup>1)</sup> R. LORENZ, Das Gesetz der chemischen Massenwirkung. Leipzig 1927 (Leopold Voss). S. 73. Dies Buch soll im folgenden mit „M.W.G.“, Leipzig 1927, zitiert werden.

Kurven gezeichnet, welche das ideale M.W.G. (je nach der Größe der Gleichgewichtskonstante) darstellen. Da in der Formel des neuen M.W.G.<sup>1)</sup>

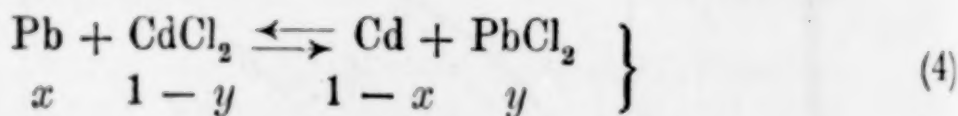
$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = K e^u, \quad (1)$$

$$u = \frac{\alpha}{R T} \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{(1+r)}}{(1+rx)^2} - \frac{\alpha'}{R T} \frac{y^2 - \frac{(1-y)^2}{(1+r')}}{(1+r'y)^2} \quad (2)$$

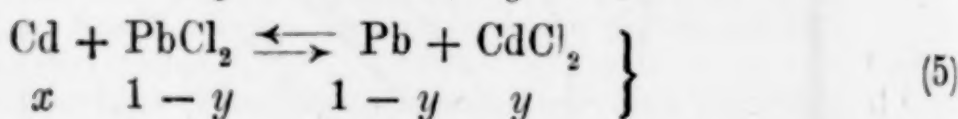
in den Größen  $\alpha$  und  $r$  die  $a$  und  $b$  Konstanten der VAN DER WAALS'schen Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{b^2}\right)(v - b) = R T \quad (3)$$

enthalten sind, und zwar bei einem System aus vier Komponenten für jeden Stoff besonders, so kann man in der Tat die Frage aufwerfen, ob diese (anscheinend etwas komplizierte, in Wirklichkeit aber rechnerisch sehr bequeme) Gleichung des neuen M.W.G. tatsächlich so beschaffen ist, daß bei Vertauschung und anderer Schreibweise der chemischen Gleichgewichte dieselben Werte für die  $a$  und  $b$  Konstanten der betreffenden Stoffe herauskommen müssen. — Es handelt sich also darum, ob dies der Fall ist, wenn geschrieben und bezeichnet wird, z. B.



oder



denn im einen Falle würde das ideale M.W.G. lauten

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = \frac{[\text{Pb}][\text{CdCl}_2]}{[\text{Cd}][\text{PbCl}_2]} = C, \quad (6)$$

im anderen Falle jedoch

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = \frac{[\text{Cd}][\text{PbCl}_2]}{[\text{Pb}][\text{CdCl}_2]} = C' = \frac{1}{C}. \quad (7)$$

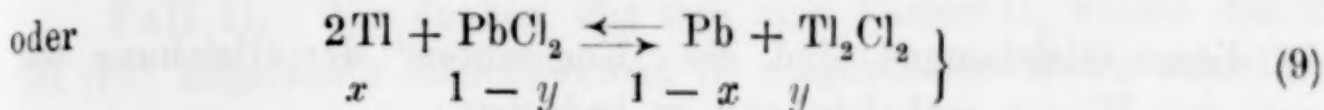
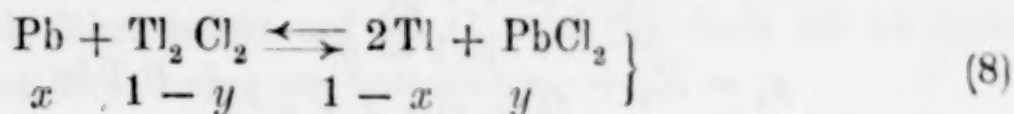
Daß, wenn  $C$  und  $C'$  Konstanten sind, (im Falle also das ideale M.W.G. gilt), vollkommene Symmetrie herrscht, ist ohne weiteres klar, wenn hingegen in der Formel

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = K e^u$$

<sup>1)</sup> M.W.G., Leipzig 1927, S. 72.



der Ausdruck  $u$  die komplizierte Funktion bedeutet, welche in Gl. (2) angegeben ist, so kann man zweifelhaft sein ob bei einer Umkehrung der Bezeichnungsweise die VAN DER WAALS'schen Grundkonstanten  $a$  und  $b$  in gleicher Weise herauskommen werden. Ganz besonders zweifelhaft kann man sein, wenn es sich um eine Reaktion handelt, bei welcher sich die Molekülzahl ändert, z. B.



was in einem Falle

$$\frac{x}{(1-x)^2} \cdot \frac{1-y}{y} = K e^u \quad \text{bzw.} \quad \frac{[\text{Pb}]}{[\text{Ti}]^2} \cdot \frac{[\text{Ti}_2\text{Cl}_2]}{[\text{PbCl}_2]} = K e^u, \quad (10)$$

im anderen

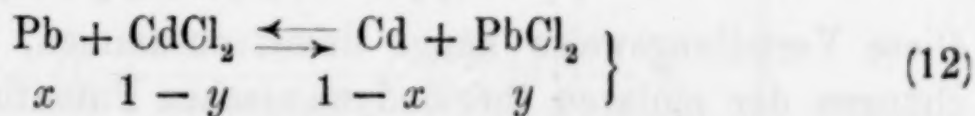
$$\frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = K' e \quad \text{bzw.} \quad \frac{[\text{Ti}]^2}{[\text{Pb}]} \cdot \frac{[\text{PbCl}_2]}{[\text{Ti}_2\text{Cl}_2]} = K' e^{u'} \quad (11)$$

bedeuten würde.

Daß nun wirklich eine völlige Umkehrbarkeit, Vertauschungsfähigkeit in der Formel des neuen M.W.G. [vgl. Gl. (1) und (2)] enthalten ist, wird im folgenden gezeigt.

Zu diesem Zwecke denken wir uns zwei Personen (I und II), welche unabhängig voneinander die an sich gleichen Beobachtungen eines kondensierten chemischen Gleichgewichtes berechnen. Wir behandeln zunächst den einfachen Fall gleicher Molekülzahl im Reaktionsverlauf und wenden uns dem Falle I zu, der der Betrachtungsweise der Person I entspricht.

Fall I. Eine Reaktion wurde (z. B.) in der folgenden Weise geschrieben und bezeichnet<sup>1)</sup>:



Dies entspricht  $x = 0, y = 0, x = 1, y = 1$ ; die Koordinaten bedeuten also Pb und PbCl<sub>2</sub>; im Nullpunkte der Koordinaten befindet sich also Cd und CdCl<sub>2</sub> (je 100%ig). Zur Verfügung steht der Person I für die Berechnung des Falles I das System der molaren thermodynamischen Potentiale<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Es ist festgesetzt, daß  $y$  das zu  $x$  gehörige Salz in der Salzphase bezeichnen soll, also  $y = \text{PbCl}_2$ , wenn  $x = \text{Pb}$ , vgl. M.W.G. Leipzig 1927. S. 103.

<sup>2)</sup> M.W.G., Leipzig 1927, S. 71.

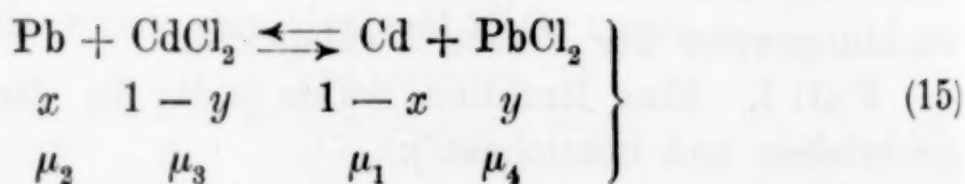
$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= K_1 + \frac{\alpha x^2}{(1 + rx)^2} + RT \ln(1 - x) \\ \mu_2 &= K_2 + \frac{\alpha(1 - x)^2}{(1 + r)(1 + rx)^2} + RT \ln x \\ \mu_3 &= K_3 + \frac{\alpha' y^2}{(1 + r'y)^2} + RT \ln(1 - y) \\ \mu_4 &= K_4 + \frac{\alpha(1 - y)^2}{(1 + r)(1 + r'y)^2} + RT \ln y \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

In diesen Gleichungen sind die „Konstanten“ der Gleichung von VAN DER WAALS enthalten und es bedeuten

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{b_2 - b_1}{b_1} & r' &= \frac{b_4 - b_3}{b_3} \\ \alpha &= \frac{a_1 b_2^2 + a_2 b_1^2 - 2a_{12} b_1 b_2}{b_1^3} \\ \alpha' &= \frac{a_3 b_4^2 + a_4 b_3^2 - 2a_{34} b_3 b_4}{b_3^3} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

und hierbei ist zu beachten, daß die Indizes in diesen letzteren Formeln (14) mit den Indizes der molaren thermodynamischen Potentiale ( $\mu_1 \mu_2 \mu_3 \mu_4$ ) in den Formeln (14) coincidieren! —

Da nun ferner die Person I, welche der Fall I behandelt, das M.W.G. so formulieren soll, daß es die Form von Gl. (1) bekommen soll, so müssen, wenn die Reaktion nach Gl. (12) geschrieben wird die molaren thermodynamischen Potentiale aus Gl. (13) in der folgenden Weise verteilt werden:



Diese Verteilungsweise hängt damit zusammen, daß in den Gleichungen der molaren thermodynamischen Potentiale (13) jeweils die letzten Glieder (z. B.  $RT \ln x$ ) diejenigen sind, aus denen die Formel des „idealen“ M.W.G. herauskommt, während die mittleren Glieder die Korrekturen für das kondensierte System darstellen, welche die Größe  $u$  [in Gl. (1)] liefern. Des weiteren ergibt sich nun für das Gleichgewicht

$$\left. \begin{aligned} \mu_2 + \mu_3 &= \mu_1 + \mu_4 \\ \text{oder} \quad \mu_2 - \mu_1 + \mu_3 - \mu_4 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

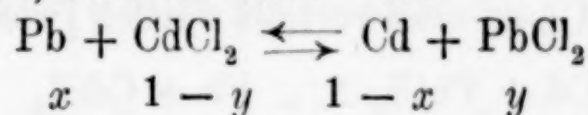
Setzen wir nun hierin nach Gl. (13) die Werte ein, so ergibt sich



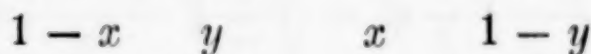
$$\ln \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = \frac{(K_1 - K_2) - (K_3 - K_4)}{R T} + \left. \begin{aligned} &+ \frac{\alpha}{R T} \left[ \frac{x^2}{(1+rx)^2} - \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^5} \right] - \\ &- \frac{\alpha'}{R T} \left[ \frac{y^2}{(1+ry)^2} - \frac{(1-y)^2}{(1+r')(1+r'y)^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Dieser Ausdruck führt sofort auf Gl. (1) und (2), doch ist es nicht erforderlich, dies hier weiter zu betrachten. —

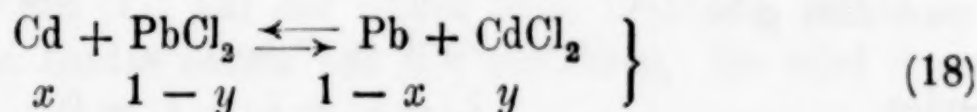
Fall II. Wir denken uns nun eine Person II, welche das in Gl. (12) angeführte Gleichgewicht in umgekehrter Weise schreiben und bezeichnen will, also an Stelle von



setzen will



oder was dasselbe ist



Da wir nachher  $x$  mit  $1-x$ ,  $y$  mit  $1-y$  usw. vergleichen und vertauschen wollen, so wollen wir der Person II, um keine Mißverständnisse und Verwechslungen herbeizuführen, zunächst ein anderes Buchstabensystem beilegen. Die Person II soll genau über dasselbe System der molaren thermodynamischen Potentiale verfügen, wie Person I, es sollen lediglich andere Buchstaben verwendet worden sein. Demgemäß schreibt die Person II, die Gleichungen (13) (dieselben Gleichungen!) in anderer Bezeichnungsweise:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= G_1 + \frac{\omega \xi^2}{(1+\varrho \xi)^2} + R T \ln(1-\xi) \\ \lambda_2 &= G_2 + \frac{\omega(1-\xi)^2}{(1+\varrho)(1+\varrho \xi)^2} + R T \ln \xi \\ \lambda_3 &= G_3 + \frac{\omega' \eta^2}{(1+\varrho' \eta)^2} + R T \ln(1-\eta) \\ \lambda_4 &= G_4 + \frac{\omega'(1-\eta)^2}{(1+\varrho')(1+\varrho' \eta)^2} + R T \ln \eta \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

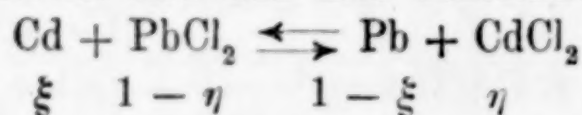
und hierin ist

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= \frac{\beta_2 - \beta_1}{\beta_1} & \varrho' &= \frac{\beta_4 - \beta_3}{\beta_3} \\ \omega &= \frac{o_1 \beta_2^2 + o_2 \beta_1^2 - 2 o_{12} \beta_1 \beta_2}{\beta_1^3} \\ \omega' &= \frac{o_3 \beta_4^2 + o_4 \beta_3^2 - 2 o_{34} \beta_3 \beta_4}{\beta_3^3} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

worin  $\beta$  und  $o$  die Konstanten der VAN DER WAALS'schen Gleichung

$$\left(p + \frac{o}{v^2}\right)(v - \beta) = R T \quad (21)$$

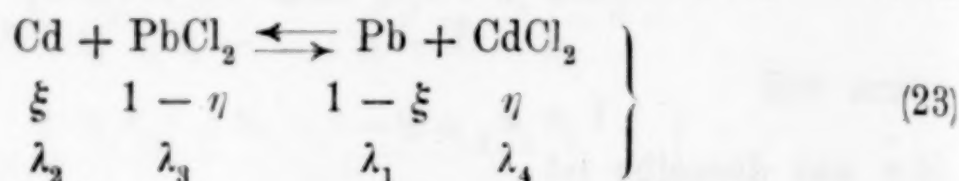
bedeuten. Im Falle II wird nun also bezeichnet [vgl. Gl. (18)]



und da die Person II, wie Person I die Gleichungen der molaren thermodynamischen Potentiale wiederum so verwenden soll, daß

$$\frac{\xi}{1 - \xi} \cdot \frac{1 - \eta}{\eta} = G \cdot e^v \quad (22)$$

herauskommt [vgl. (1)], so muß verteilt werden [wie bei (15)] nach (19)]



und dies gibt

$$\lambda_2 + \lambda_3 = \lambda_1 + \lambda_4$$

oder

$$\lambda_2 - \lambda_1 + \lambda_3 - \lambda_4 = 0. \quad (24)$$

Setzt man nach (19) ein, so gibt dies:

$$\ln \frac{\xi}{1 - \xi} \cdot \frac{1 - \eta}{\eta} = \frac{(G_1 - G_2) - (G_3 - G_4)}{RT} + \left. \begin{array}{l} + \frac{\omega}{RT} \left[ \frac{\xi^2}{(1 + \varrho \xi)^2} - \frac{(1 - \xi)^2}{(1 + \varrho)(1 + \varrho \xi)^2} \right] - \\ - \frac{\omega'}{RT} \left[ \frac{\eta^2}{(1 + \varrho' \eta)^2} - \frac{(1 - \eta)^2}{(1 + \varrho')(1 + \varrho' \eta)^2} \right] \end{array} \right\} \quad (25)$$

Diese Gleichung ist notwendigerweise formal ein vollkommenes Abbild von (17), der Unterschied besteht nur darin, daß die Personen I und II die Zeichen in bezug auf das untersuchte Gleichgewicht umgekehrt angewendet haben. Im Falle I bedeutet  $x = \text{Pb}$ ,  $y = \text{PbCl}_2$ ,  $1 - x = \text{Cd}$ ,  $1 - y = \text{CdCl}_2$ , im Fall II bedeutet  $\xi = \text{Cd}$ ,  $\eta = \text{CdCl}_2$ ,  $1 - \xi = \text{Pb}$ ,  $1 - \eta = \text{PbCl}_2$ .

Nun ist aber im Falle I und II experimentell dasselbe Gleichgewicht untersucht. Wenn die Metallphase z. B. 0,2 Mole Pb enthält, sind in ihr 0,8 Mole Cd enthalten. Gehören hierzu 0,6 Mole  $\text{PbCl}_2$ , so enthält die Salzphase 0,4 Mole  $\text{CdCl}_2$ . Person I bezeichnete 0,2 Mole Pb mit  $x$ , 0,8 Mole Cd mit  $1 - x$ , 0,6 Mole  $\text{PbCl}_2$  mit  $y$  und 0,4 Mole  $\text{CdCl}_2$  mit  $1 - y$ ; Person II bezeichnete 0,2 Mole Pb mit  $1 - \xi$ , 0,4 Mole Cd mit  $\xi$ , 0,6 Mole  $\text{PbCl}_2$  mit  $1 - \eta$  und 0,4 Mole  $\text{CdCl}_2$  mit  $\eta$ .



Gehen wir nun dazu über, die Formel (25) des Falles II in der Schrift (Notation) des Falles I zu schreiben, so haben wir also zunächst zu setzen:

$$\xi = 1 - x, \quad 1 - \xi = x; \quad \eta = 1 - y, \quad 1 - \eta = y. \quad (26)$$

Dadurch wird (25)

$$\ln \frac{1-x}{x} \cdot \frac{y}{1-y} = \frac{(G_1 - G_2) - (G_3 - G_4)}{RT} + \left. \begin{aligned} &+ \frac{\omega}{RT} \left[ \frac{(1-x)^2}{[1 + \varrho(1-x)]^2} - \frac{x^2}{(1+\varrho)[1 + \varrho(1-x)]^2} \right] - \\ &- \frac{\omega'}{RT} \left[ \frac{(1-y)^2}{[1 + \varrho'(1-y)]^2} - \frac{y^2}{(1+\varrho')[1 + \varrho'(1-y)]^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Es ist nun aber

$$- \ln \frac{1-x}{x} \cdot \frac{y}{1-y} = \ln \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y}. \quad (28)$$

Es wird also (27) mit (17) auf der linken Seite identisch, wenn wir ein  $-$ -Zeichen zu beiden Seiten von (27) einführen. Es wird dann (27) zu

$$\ln \frac{x}{1-x} \cdot \frac{y}{1-y} = \frac{(G_2 - G_1) - (G_4 - G_3)}{RT} + \left. \begin{aligned} &+ \frac{\omega}{RT} \left[ \frac{x^2}{(1+\varrho)[1 + \varrho(1-x)]^2} - \frac{(1-x)^2}{[1 + \varrho(1-x)]^2} \right] - \\ &- \frac{\omega'}{RT} \left[ \frac{y^2}{(1+\varrho')[1 + \varrho'(1-y)]^2} - \frac{(1-y)^2}{[1 + \varrho'(1-y)]^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Des weiteren wollen wir die Größen  $\varrho$  und  $\varrho'$  betrachten. Diese waren nach (20)

$$\varrho = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\beta_1}, \quad \varrho' = \frac{\beta_4 - \beta_3}{\beta_3}.$$

Hierbei coincidieren, wie dort erwähnt, die Indices mit denen der molaren thermodynamischen Potentiale in (19). Wir müssen also, um die Bezeichnung von  $\beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4$  herauszubringen, nachsehen, wie diese molaren Potentiale verteilt waren. Dies finden wir in (23). Hiernach bezieht sich

$$\left. \begin{aligned} \beta_1 &\text{ auf Pb,} & \beta_3 &\text{ auf PbCl}_2, \\ \beta_2 &\text{ auf Cd,} & \beta_4 &\text{ auf CdCl}_2. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Die Person II schreibt also die Eigenvolume

$$\varrho = \frac{\text{Cd} - \text{Pb}}{\text{Pb}}, \quad \varrho' = \frac{\text{CdCl}_2 - \text{PbCl}_2}{\text{PbCl}_2}.$$

Im Falle I war umgekehrt

$$r = \frac{\text{Pb} - \text{Cd}}{\text{Cd}}, \quad r' = \frac{\text{PbCl}_2 - \text{CdCl}_2}{\text{CdCl}_2},$$

denn es bezog sich

$$\left. \begin{array}{ll} b_1 \text{ auf Cd,} & b_3 \text{ auf CdCl}_2, \\ b_2 \text{ auf Pb,} & b_4 \text{ auf PbCl}_2. \end{array} \right\} \quad (31)$$

Natürlich sind die Eigenvolumen jedes Stoffes unabhängig von der Schreibweise immer dieselben und daher ist in der Schreibweise der Person I

$$\varrho = \frac{b_1 - b_2}{b_2}, \quad \varrho' = \frac{b_3 - b_4}{b_4}, \quad (32)$$

während nach Gl. (14) war

$$r = \frac{b_2 - b_1}{b_1}, \quad r' = \frac{b_4 - b_3}{b_3}.$$

Ebenso wollen wir die Ausdrücke  $\omega$  und  $\omega'$  untersuchen. Diese waren nach (20)

$$\omega = \frac{o_1 \beta_2^2 + o_4 \beta_1^2 - 2 o_{12} \beta_1 \beta_2}{\beta_1^3},$$

$$\omega' = \frac{o_3 \beta_4^2 + o_4 \beta_2^2 - 2 o_{34} \beta_3 \beta_4}{\beta_3^3}.$$

Da auch die Indices von  $o$  mit denen der molaren Potentiale übereinstimmen, so bezieht sich also

$$\left. \begin{array}{ll} o_1 \text{ auf Pb,} & o_3 \text{ auf PbCl}_2, \\ o_2 \text{ auf Cd,} & o_4 \text{ auf CdCl}_2. \end{array} \right\} \quad (33)$$

Hingegen beziehen sich in den Ausdrücken für  $\alpha$  und  $\alpha'$  [vgl. Gl. (14) und (15)]

$$\left. \begin{array}{ll} a_1 \text{ auf Cd,} & a_3 \text{ auf CdCl}_2, \\ a_2 \text{ auf Pb,} & a_4 \text{ auf PbCl}_2. \end{array} \right\} \quad (34)$$

Es ist also

$$o_1 = a_2; \quad o_2 = a_1; \quad o_3 = a_4; \quad o_4 = a_3, \quad (35)$$

außerdem ist natürlich  $o_{12} = a_{12}$  und  $o_{34} = a_{34}$ .

Also ist  $\omega$  in der Notation des Falles I

$$\omega = \frac{a_2 b_1^2 + a_1 b_2^2 - 2 a_{12} b_2 b_1}{b_2^3}, \quad (36)$$

während nach Gl. (14)

$$\alpha = \frac{a_1 b_2^2 + a_2 b_1^2 - 2 a_{12} b_1 b_2}{b_1^3}.$$

Analog sind  $\omega'$  und  $\alpha'$ , was nicht näher ausgeführt zu werden braucht.



Da in den beiden obigen Ausdrücken für  $\omega$  und  $\alpha$  die Zähler identisch sind, hat man

$$\frac{\omega}{\alpha} = \frac{b_1^3}{b_2^3} \quad \text{oder} \quad \omega = \alpha \frac{b_1^3}{b_2^3}. \quad (37)$$

Setzen wir nunmehr die für  $\varrho$ ,  $\varrho'$ ,  $\omega$ ,  $\omega'$  gefundenen Ausdrücke in Gl. (29) ein, so erhalten wir für den Fall II in der Zeichensprache des Falles I

$$\begin{aligned} \ln \frac{x}{1-x} \cdot \frac{y}{1-y} = & \frac{(G_2 - G_1) - (G_4 - G_3)}{RT} + \\ & + \frac{\alpha}{RT} \frac{b_1^3}{b_2^3} \left[ \frac{x^2}{\left(1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2}\right) \left[1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2} (1-x)\right]^2} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{(1-x)^2}{\left[1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2} (1-x)\right]^2} \right] - \\ & - \frac{\alpha'}{RT} \frac{b_3^3}{b_4^3} \left[ \frac{y^2}{\left(1 + \frac{b_3 - b_4}{b_4}\right) \left[1 + \frac{b_3 - b_4}{b_4} (1-x)\right]^2} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{(1-y)^2}{\left[1 + \frac{b_3 - b_4}{b_4} (1-x)\right]^2} \right]. \end{aligned} \quad (38)$$

Der entsprechende Ausdruck des Falles I lautet nach Einsetzen der Werte von  $r$  und  $r'$  gemäß Gl. (17)

$$\begin{aligned} \ln \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = & \frac{(K_1 - K_2) - (K_3 - K_4)}{RT} + \\ & + \frac{\alpha}{RT} \left[ \frac{x^2}{\left[1 + \frac{b_2 - b_1}{b_1} x\right]^2} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{(1-x)^2}{\left(1 + \frac{b_2 - b_1}{b_1}\right) \left[1 + \frac{b_2 - b_1}{b_1} x\right]^2} \right] - \\ & - \frac{\alpha'}{RT} \left[ \frac{y^2}{\left[1 + \frac{b_4 - b_3}{b_3} y\right]^2} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{(1-y)^2}{\left(1 + \frac{b_4 - b_3}{b_3}\right) \left[1 + \frac{b_4 - b_3}{b_3} x\right]^2} \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

Es läßt sich nun ohne weiteres zeigen, daß die Glieder der rechten Seiten der Gl. (38) und (39) identisch sind, und zwar einzel-

weise, so daß also die Gl. (38) und (39) überhaupt identisch sind. Es möge genügen, den Beweis für die Funktion  $f(x)$  aus beiden Gleichungen anzuführen. Es soll also sein

$$\left. \begin{aligned} \frac{x^2}{\left(1 + \frac{b_2 - b_1}{b_1} x\right)^2} - \frac{(1-x)^2}{\left(1 + \frac{b_2 - b_1}{b_1}\right) \left[1 + \frac{b_2 - b_1}{b_1} x\right]^2} &= \\ &= \frac{x^2}{\frac{b_2^3}{b_1^3} \left(1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2}\right) \left\{1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2} (1-x)\right\}^2} - \\ &- \frac{(1-x)^2}{\frac{b_2^3}{b_1^3} \left[1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2} (1-x)\right]^2}, \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

wobei bei der aus Gl. (38) stammenden  $f(x)$  mit dem außerhalb der Klammer stehenden Ausdruck  $b_1^3/b_2^3$  einmultipliziert, bzw. der Nenner mit dem reziproken Werte hiervon versehen wurde. Zur Erfüllung von Gl. (40) genügt es, zu beweisen, daß die unterhalb der Glieder mit  $x^2$  stehenden Nenner einander gleich sind und ebenso die unterhalb  $(1-x)^2$  stehenden. — Nun sind aber die letzteren analog den ersteren gebaut, daher genügt es, den Beweis an den ersteren (unter  $x^2$  stehenden) Nennern zu führen. Es soll also sein

$$\left(1 + \frac{b_2 - b_1}{b_1} x\right)^2 = \frac{b_2^3}{b_1^3} \left(1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2}\right) \left\{1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2} (1-x)\right\}^2. \quad (41)$$

Multipliziert man diese Gleichung  $b_1^3$ , so wird die linke Seite der Reihe nach

$$\left. \begin{aligned} b_1^3 \left(1 + \frac{b_2 - b_1}{b_1} x\right)^2 &= b_1^3 \left\{ \frac{1 + (b_2 - b_1) x}{b_1} \right\}^2 = \\ &= \frac{b_1^3}{b_1^2} \{b_1 + b_2 x - b_1 x\}^2 = b_1 \{b_1(1-x) + b_2 x\}^2. \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Die rechte Seite von Gl. (41) aber wird der Reihe nach

$$\left. \begin{aligned} b_2^3 \left(1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2}\right) \left\{1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2} (1-x)\right\}^2 &= \\ &= b_2^3 \left(\frac{b_2 + b_1 - b_2}{b_2}\right) \left\{1 + \frac{b_1 - b_2}{b_2} - \frac{b_1 - b_2}{b_2} x\right\}^2 = \\ &= b_2^2 b_1 \left\{ \frac{b_2 + b_1 - b_2}{b_2} - \frac{b_1 - b_2}{b_2} x \right\}^2 = \\ &= b_1 \{b_1 - b_1 x + b_2 x\}^2 = b_1 \{b_1(1-x) + b_2 x\}^2, \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

welcher Ausdruck identisch mit (42) ist, was zu beweisen war.



Da sich nun in völlig analoger Weise die Identität aller übrigen Glieder der Gleichungen (38) und (17) erweisen läßt, so fehlt also nur noch der Beweis der Gleichheit von

$$\frac{(K_1 - K_2) - (K_3 - K_4)}{RT} = \frac{(G_2 - G_1) - (G_4 - G_3)}{RT}, \quad \} \quad (44)$$

damit die völlige Identität der Gl. (29) mit der von (17) erwiesen ist. Dieser Beweis ist sehr einfach zu erbringen, er sei am Beispiel

durchgeführt.

$$G_2 = K_1$$

Im Falle I war das molare thermodynamische Potential für Cd nach Gl. (15) und (13) gegeben durch

$$\mu_1 = K_1 + \frac{\alpha x^2}{(1 + r x)^2} + RT \ln(1 - x). \quad (45)$$

Im Falle II war dasselbe nach Gl. (19) und (23) gegeben durch

$$\lambda_2 = G_2 + \frac{\omega(1 - \xi)^2}{(1 + \varrho)(1 + \varrho \xi)^2} + RT \ln \xi. \quad (46)$$

Die beiden molaren thermodynamischen Potentiale müssen identisch sein, da sie sich auf ein und denselben Stoff (hier Cd) unter denselben Umständen beziehen, also

$$\lambda_2 = \mu_2. \quad (47)$$

Da nun nach (26)

$$\xi = 1 - x,$$

so ist

$$RT \ln(1 - x) = RT \ln \xi.$$

Nun ist aber ferner durch die Gll. (38), (39), (40), (41), (42), (43) die Gleichheit von

$$\frac{\alpha x^2}{(1 + r x)^2} = \frac{\omega(1 - \xi)^2}{(1 + \varrho)(1 + \varrho \xi)^2}$$

schon erwiesen, also folgt gemäß Gll. (45), (46) und (47)

$$G_2 = K_1, \quad (48)$$

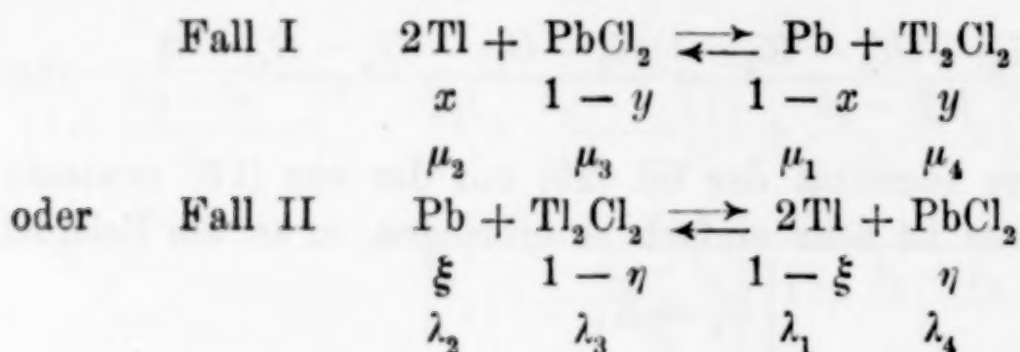
was zu beweisen war. In ähnlicher Weise folgt

$$G_1 = K_2; \quad G_3 = K_4; \quad G_4 = K_3, \quad (49)$$

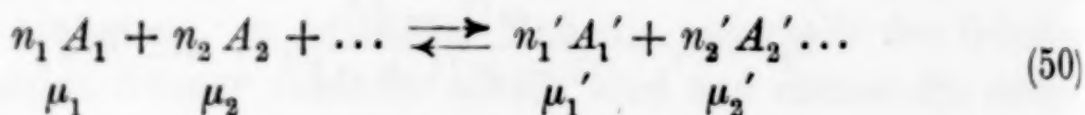
so daß also die Identität von Gl. (44) zu Recht besteht.

Hiermit ist die Beweisführung der Vertauschbarkeit der Komponenten innerhalb der Gleichung des neuen M.W.G. und die Unabhängigkeit von der Schreibweise der chemischen Gleichung für den Fall der Gleichheit der Molekülzahlen einer Reaktion abgeschlossen.

Es ist jetzt noch erforderlich, denselben Beweis auch für solche Reaktionen zu führen, bei denen die Molekühlzahl sich ändert, beispielsweise also für die Reaktion:



Die gesuchte Identität in solchem Falle ist jedoch auf Grund der vorhergehenden Betrachtungen sofort einzusehen, wenn man sich klarmacht, daß die molaren thermodynamischen Potentiale bei Reaktionen mit veränderlicher Molekühlzahl einfach mit der Molekühlzahl zu multiplizieren sind. Es ist allgemein bei einem Gleichgewicht von der Form



wenn  $\mu_1 \mu_2 \dots, \mu_1' \mu_2' \dots$  die molaren thermodynamischen Potentiale sind

$$n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots = n_1' \mu_1' + n_2' \mu_2' + \dots \quad (51)$$

Im Falle I erhalten wir also<sup>1)</sup>

$$2\mu_2 + \mu_3 = \mu_1 + \mu_4$$

und im Falle II

$$\lambda_2 + \lambda_1 = 2\lambda_3 + \lambda_4.$$

Betrachtet man nun die Gleichungen der molaren thermodynamischen Potentiale, wie sie in Gl. (13) oder (19) angeführt sind

<sup>1)</sup> Verschiedene Forscher (JELLINEK, TUBANDT) haben, wie bekannt, erfreulicherweise das neue M.W.G. ebenfalls schon auf kondensierte chemische Gleichgewichte angewendet und bestätigt gefunden. Es dürfte sich aber empfehlen genau nachzusehen, ob der Ansatz der molaren thermodynamischen Potentiale in allen Fällen, bei denen sich die Molekühlzahl ändert, im Sinne obiger allgemeinen Gleichungen (50) und (51) richtig berechnet worden ist. Leider habe ich noch nicht Zeit gehabt, dies überall nachzukontrollieren.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß die Art der Behandlung, welche Herr WILHELM JANDER [Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 129] dem neuen M.W.G. zuteil werden läßt, sowohl theoretisch wie auch praktisch vollkommen verfehlt ist. Von letzterem kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Abweichungen der JANDER'schen „Konstanten“ in Prozenten berechnet. Sie weichen bis zu 100% voneinander ab, was JANDER leider übersehen hat.

Ich hoffe auf verschiedene dieser Fragen demnächst ausführlicher zurückkommen zu können.



und ferner die Multiplikation derselben mit der Molekühlzahl, z. B. für die vorliegenden Fälle

$$2\mu_2 = 2K_2 + \frac{2\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} + RT \ln x^2$$

bzw.

$$2\lambda_1 = 2G_1 + \frac{2\omega\xi^2}{(1+\varrho\xi)^2} + RT \ln(1-\xi)^2,$$

so ergibt sich sofort, daß die Molekühlzahl in den mittleren Gliedern der Gleichungen in den Zähler zu stehen kommt, während die Nenner davon unberührt bleiben. Nun geht aber insbesondere aus den Gll. (40) und (41) hervor, daß die Beweisführung der Identität mit den Nennern erfolgt, da die Zähler, wenn  $\xi = 1 - x$  ist, ohne weiteres identisch werden. Die Beweisführung bleibt also dieselbe, und wenn auch im „idealen Teile“ des M.W.G., wie notwendig ein Quadrat der Konzentration auftritt, so ist hier wie dort

$$-\ln \frac{[\text{Pb}]}{[\text{Tl}]^2} \cdot \frac{[\text{Tl}_2\text{Cl}_2]}{[\text{PbCl}_2]} = \ln \frac{[\text{Tl}]^2}{[\text{Pb}]} \cdot \frac{[\text{PbCl}_2]}{[\text{Tl}_2\text{Cl}_2]},$$

so daß also auch diese Inversion glatt verläuft. Dasselbe ist dann zwischen den Konstanten  $K$  und  $G$  der Fall.

Zusammenfassend geht also aus der vorliegenden Untersuchung hervor: Die Formeln des neuen M.W.G. sind so beschaffen, daß es von diesem Standpunkte aus völlig gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge ein chemisches Gleichgewicht geschrieben und bezeichnet wird. Wir haben aber aus Gründen der Einheitlichkeit der Darstellungsweisen seit einiger Zeit in unserem Laboratorium das Übereinkommen getroffen, die Metallphase auf der Abszisse aufzutragen, also mit  $x$  und  $1 - x$  zu bezeichnen, die Salzphase auf der Ordinate mit  $y$  und  $1 - y$ . Ferner soll mit  $x$  das unedlere Metall bezeichnet werden und mit  $y$  das zugehörige Salz, so daß mathematisch richtig bei  $x = 0$  auch  $y = 0$  wird. Diese Bezeichnungsweise steht in Übereinstimmung mit den üblichen Methoden der Darstellung der metallographischen Diagramme, wie sie TAMMANN eingeführt hat, da man auch hier in den Nullpunkt des Koordinatenquadrates (Fig. 1, linke untere Ecke) das edlere Metalle mit 100% zu setzen pflegt.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Allerdings scheint diese ausgezeichnete Übereinkunft, — wenn auch schon sehr verbreitet in der Metallographie —, noch nicht restlos in das Bewußtsein aller Fachgenossen übergegangen zu sein.

**Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1928.

## Quantitative Trennungen und Bestimmungen durch Verflüchtigung mittels Salzsäuregas.

7. Mitteilung.<sup>1)</sup>

### Die Trennung und Bestimmung der Bestandteile von Wolframaten.

Von GERHART JANDER und DIETRICH MOJERT.

Mit einer Figur im Text.

In einer großen Zahl von Fällen hat sich das Erwärmen der zu analysierenden Substanz in einem langsamen Strom gasförmiger Salzsäure als ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Abtrennung und Bestimmung der Einzelbestandteile erwiesen. So lassen sich z. B. aluminiumreiche Leichtmetalllegierungen bequem beim Erwärmen auf etwa 200° durch trocknes Salzsäuregas zersetzen. Die großen Mengen des metallisch in der Legierung vorliegenden Aluminiums sublimieren als wasserfreies Chlorid in eine Vorlage hinüber, mit ihnen in Form von Silicium-Halogen-Wasserstoff-Verbindungen das etwa vorhandene Silicium. Zurück bleiben Kupfer, Mangan, Zink, Magnesium, Eisen usw., die edleren Elemente in metallischem Zustande, die unedleren in Form von Chlorüren. Außerdem befinden sich im Rückstande die kleinen Mengen von Aluminiumoxyd, die als Zwischensubstanz<sup>2)</sup> zwischen den Kristalliten der Leichtmetalllegierung vorhanden waren. Ebenso glatt ließen sich Alkali- und Erdalkali-Antimonate und -Stannate analysieren. Die erwähnten Verfahren zeichnen sich durch große Sauberkeit und schnelle Durchführbarkeit aus.

Anläßlich einer Untersuchung über die verschiedenen Wolframsäuren und ihre gut kristallisierenden Salze ergab sich die Aufgabe, möglichst schnell und doch recht genau die Trennung und Bestimmung der Einzelbestandteile dieser der Wolframate und Iso-

<sup>1)</sup> JANDER u. Mitarbeiter, Mitteilung 1, 2, 3 und 6: *Z. angew. Chem.* 35 (1922), 244; 36 (1923), 586; 40 (1927), 488; 41 (1928), 702. Mitteilung 4: *Ann.* 453 (1927), 332. Mitteilung 5: *Ber.* 60 (1927), 2594.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN, *Metallographie*, II. Aufl. (1921), 90–93.



polywolframate vorzunehmen. Es lag deshalb zu versuchen nahe, ob die Methode der Verflüchtigung im Salzsäuregasstrom auch für die Wolframate geeignet sei.

### I. Die Bestimmung des Alkalis bzw. Erdalkalis.

Die Bestimmung der Wolframsäure ist nun nicht weiter schwierig, da in der Fällung mit Mercuronitrat ein genügend genaues Verfahren gegeben ist. Weniger erfreulich ist die Bestimmung des Alkalis, da der Überschuß des Quecksilbersalzes vor der Alkalibestimmung erst wieder entfernt werden muß. Das von SCHEELE angegebene Verfahren der Bestimmung des Wolframs durch öfteres Abrauchen mit starken Säuren ist langwierig und auch nicht sehr genau. Es bleibt leicht etwas Alkali bei der ausgeschiedenen Wolframsäure. Erdalkaliwolframate lassen sich ihrer Unlöslichkeit halber überhaupt nur durch Aufschließen mit Soda bestimmen.

Die des öfteren vorgeschlagenen Fällungen mit organischen Substanzen, wie Chinin, Benzidin,  $\alpha$ -Naphthylamin und andern, leiden ebenfalls unter dem Mangel, daß der Überschuß des Fällungsmittels vor der Alkalibestimmung entfernt werden muß.

In der Literatur finden sich nun schon einige Vorschläge, welche die Flüchtigkeit der Wolframchloride bzw. Oxychloride zur Abtrennung benutzen. So das Verfahren von BOURION<sup>1)</sup>, der das Wolfram durch Glühen in einem mit Schwefelchlorür beladenen Chlorstrom verflüchtigt, ferner die Verfahren von JANNASCH<sup>2)</sup> und MOSER<sup>3)</sup>, welche die thermische Zersetzung des Kohlenstofftetrachlorids ( $2\text{CCl}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$ ) zur Verflüchtigung des Wolframs als Oxychlorid benutzen.

FRIEDHEIM<sup>4)</sup> hat bei seinen Untersuchungen über Kieselwolframsäuren die Wolframsäure durch Glühen im Salzsäurestrom verflüchtigt. Er betont indessen, daß er durch Reduktionswirkung der Salzsäure bei den angewandten höheren Temperaturen niedere Oxyde des Wolframs erhielt, die sich nicht verflüchtigen ließen. Er mußte deshalb häufiger den Gasstrom abstellen und im Luftstrom glühen, um die reduzierte Wolframsäure wieder zu oxydieren. Dieses Verfahren — das im übrigen von PERILLON<sup>5)</sup> angegeben worden ist — ist in dieser Art zu langwierig für eine quantitative Analyse. Wir

<sup>1)</sup> BOURION, *Zbl.* 1908, II, 201.

<sup>2)</sup> JANNASCH, *Journ. prakt. Chem.* [2] 97 (1918), 141.

<sup>3)</sup> MOSER, *Wiener Monatshefte* 47 (1926), 7. Heft, S. 313.

<sup>4)</sup> FRIEDHEIM, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 396.

<sup>5)</sup> PERILLON, *Bull. Soc. l'industr. miner.* 1884, 1. Heft.

stellten uns nun die Aufgabe, das Verfahren so umzugestalten, daß dadurch eine rasche und quantitative Trennung der Wolframsäure von den Alkalien und Erdalkalien ermöglicht wird. Die Versuchsanordnung ist folgende:

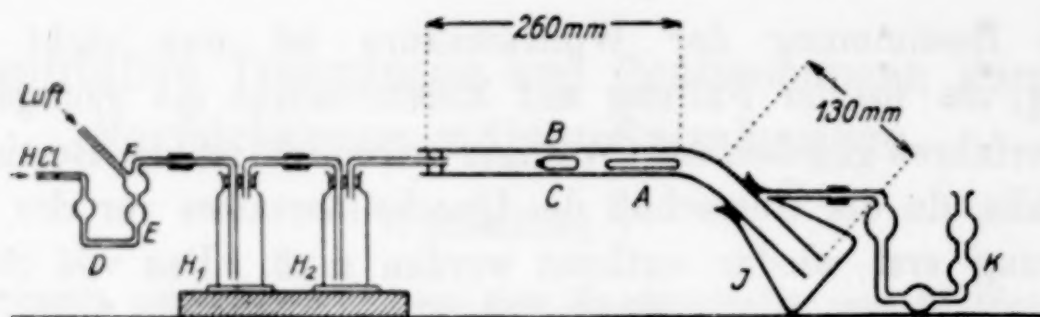


Fig. 1.

In ein Schiffchen *A* wird das Wolframat feinst gepulvert hineingewogen und das Schiffchen weit in das Destillationsrohr *B* hineingeschoben. Das Destillationsrohr ist aus schwer schmelzbarem Glase verfertigt, das Schiffchen braucht kein Platinschiffchen zu sein, wie bei dem PÉRILLON'schen Verfahren, sondern kann aus Porzellan bestehen. Vor dem Schiffchen liegt ein Strömungsbolzen aus Jenaer Geräteglas, der ein Zurückdestillieren der Wolframoxychloride verhindert (*G*). Das Destillationsrohr ist in einem Winkel von ungefähr  $120^\circ$  gebogen, die weiteren Maße sind aus der Zeichnung ersichtlich. Das Salzsäuregas tritt zuerst durch den Apparat *D* ein, der bei *E* capillar verengt ist. Bei *F* besitzt er einen zweiten, verschließbaren Ansatz, durch den man nach Beendigung der Destillation Luft aus einem Gasometer durch die Apparatur leiten kann. Es folgen dann zwei Waschflaschen *H*<sub>1</sub> und *H*<sub>2</sub>, von denen die erste konzentrierte Schwefelsäure, die zweite ein Oxydationsmittel enthält. Wir wählten als bequem zu behandelnden Stoff Tetrachlorkohlenstoff.<sup>1)</sup> Das Durchtreten des Salzsäuregases genügt, um den Gasstrom mit einer genügenden Menge des Tetrachlorkohlenstoffs zu beladen. Dieser zerfällt beim Durchleiten durch das heiße Destillationsrohr teilweise unter Bildung von Chlor, das das Auftreten niederer Oxydationsstufen des Wolframs mit Sicherheit verhindert. Das Ableitungsrohr der zweiten Waschflasche ist durch einen Gummistopfen in das Destillationsrohr unmittelbar eingepaßt. Als Vorlage benutzten wir das in der Zeichnung abgebildete Kölbchen mit schief angesetztem Rohr, das mit Salzsäure (etwa 2n) beschickt wird. Die Größe kann beliebig gewählt werden, wir nahmen eins von ungefähr 100 cm<sup>3</sup> Inhalt, um möglichst wenig Vorlageflüssigkeit zu erhalten.

<sup>1)</sup> Vgl. JANNASCH, MOSER, l. c.



Das Destillationsrohr ist in die Vorlage *J* mit einem Gummistopfen eingesetzt. Das angeschlossene Péligotrohr *K* kann fortgelassen werden, da stets bei unsern Versuchen alles Wolframchlorid bereits in der Vorlage *J* sich umgesetzt hatte. Das Schiffchen wird mit einem Reihenbrenner auf mäßige Rotglut erhitzt, ein Schmelzen des Inhalts darf jedoch nicht eintreten. Wir maßen während eines Blindversuches die Temperatur im Rohr mittels eines Platin-Platinrhodiumelementes, und fanden, daß sie 600—620° betrug. Wir glauben, daß sie bei den meisten Versuchen niedriger gewesen ist. Die Verwendung eines Verbrennungsofens ist überflüssig. Zweckmäßig bringt man über dem Teil des Destillationsrohres, in dem das Schiffchen liegt, eine Mulde aus feinmaschigem Drahtgewebe oder Eisenblech an. Wir benutzten eine solche aus Eisenblech mit einer Einlage aus Asbestpappe. Die Mulde war mit einigen Löchern versehen, um den Flammengasen guten Abzug zu gewähren. Sie wurde mit einem angenieteten Eisenstab in der Doppelmuffe eines Stativs befestigt. Ferner erwies es sich als zweckmäßig, unter dem Destillationsrohr ein gewöhnliches Drahtnetz ohne Asbesteinlage anzubringen. Es wurde hierdurch eine gleichmäßige Verteilung der Wärme erreicht und das Überhitzen einiger Stellen sowie die Verflüchtigung von Alkalichlorid verhindert. Zur Ausführung des Versuchs läßt man einen mäßig schnellen Strom von Salzsäuregas durch die Apparatur fließen, heizt mit kleiner Flamme etwa 2 Minuten an und erhitzt dann je nach Menge und Art des Wolframats 30 bis 50 Minuten lang mit vollen Flammen. Während dieser Zeit bleibt der Ansatz *F* geschlossen. Nach Beendigung der Destillation schließt man den Hahn des Salzsäurekipps, und läßt nun durch *F* einen mäßig schnellen Luftstrom in die Apparatur eintreten. Nach etwa 5 Minuten unterbricht man die Verbindung des Destillationsrohres mit der Waschflasche *H*, und zieht mit einem Drahhaken Strömungsbolzen und Schiffchen noch heiß aus dem Rohr heraus. Das im Schiffchen befindliche Metallchlorid wird als solches zur Wägung gebracht. Der Schiffchenrückstand löste sich bei fast allen Versuchen klar in Wasser auf, selten bemerkten wir eine ganz feine Trübung, die aber analytisch wegen der geringen Menge des Stoffes nicht faßbar war. Eine Beeinflussung der Wolfram- oder Alkaliwerte trat dadurch nicht ein. Die Geschwindigkeit des Gas- oder Luftstromes wird an einem über der Capillare *E* stehenden Salzsäuretröpfchen kontrolliert. Meist setzt sich Wolframoxychlorid bereits im gebogenen Teile des Destillationsrohres fest. Durch Reiben

mit einem Glasstab oder durch Lösen in einigen Tropfen verdünnten Ammoniaks, das die weitere Bestimmung der Wolframsäure nicht stört, kann man diese Anteile nach Beendigung der Zersetzung leicht entfernen.

Zuerst jedoch war die Frage zu klären, ob nicht etwa bei den von uns angewendeten Temperaturen Alkalichlorid sich mitverflüchtigte. Für Erdalkalichloride ist diese Gefahr weitaus geringer. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wurde chemisch reines Natriumchlorid in der gleichen Art behandelt wie die Wolframate. Zur Einwage nahmen wir hierbei ungefähr so viel Natriumchlorid, wie es die von uns normalerweise angewendeten Mengen Wolframat als Endprodukt einer Destillation ergeben hätten. Man ersieht aus den mitgeteilten Werten, daß kein Alkalichlorid sich verflüchtigte, wenn die Temperatur sich innerhalb der von uns angegebenen Grenzen hält, d. h. wenn kein Schmelzen des Rückstandes eingetreten ist. Weiter sieht man, daß die Versuchsdauer nur eine geringe Rolle dabei spielt, selbst bei extrem langem Erhitzen konnten keine die Wägefehler überschreitenden Verluste festgestellt werden.

#### Destillation von reinem Natriumchlorid.

Einwage von NaCl in g . . . . .	0,0580	0,0574	0,0240	0,0364
Verlust in g nach 30 Min. Erhitzen . . .	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Verlust in g nach 60 Min. Erhitzen . . .	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002
Gesamtverlust in g nach 120 Min. Erhitzen	0,0002	—	—	0,0002

Nunmehr wurden ein Natriumwolframat, ein Parawolframat und ein Bariumwolframat untersucht. Das Natriumwolframat bezogen wir von KAHLBAUM, das Parawolframat wurde nach der Methode von SCHEIBLER<sup>1)</sup> hergestellt. Das Bariumwolframat stellten wir durch doppelte Umsetzung von reinem Natriumwolframat mit Bariumchlorid her. Das entstandene Produkt wurde sorgfältigst mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Wir erhielten ein amorphes Salz, dem durch schwaches Glühen die letzten Spuren Wasser entzogen wurden. Dabei wandelte das Salz seine Struktur und ging in einen feinkristallinen Zustand über.

#### A. Natriumwolframat. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

(Theorie 18,79%  $\text{Na}_2\text{O}$ , nach Garantieschein enthielt das Salz 18,4%  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

Einwage in g . . . . .	0,1264	0,1198	0,1424	0,1130	0,1350	0,1214	0,1328
Gef. NaCl in g . . . . .	0,0442	0,0414	0,0496	0,0394	0,0470	0,0422	0,0460
Gef. $\text{Na}_2\text{O}$ in % . . . . .	18,54	18,33	18,47	18,49	18,46	18,43	18,37

<sup>1)</sup> SCHEIBLER, *Journ. prakt. Chem.* **83** (1861), 273.



B. Bariumwolframat.  $\text{BaWO}_4$ .(Theorie 39,80%  $\text{BaO}$ ).

Einwage in g . . . .	0,1698	0,1006	0,1252	0,1888	0,3354
Gef. $\text{BaCl}_2$ in g . . . .	0,0920	0,0544	0,0680	0,1022	0,1816
Gef. $\text{BaO}$ in % . . . .	39,90	39,82	39,82	39,86	39,88

## C. Parawolframat.

SCHEIBLER fand 8,63%  $\text{Na}_2\text{O}$  als Mittel aus zahlreichen Versuchen.

Einwage in g . . . .	0,4752	0,5592	0,5912	0,4598
Gef. $\text{NaCl}$ in g . . . .	0,0778	0,0912	0,0968	0,0752
Gef. $\text{Na}_2\text{O}$ in % . . . .	8,68	8,65	8,68	8,67

Die Werte stimmen unter sich und mit den theoretischen Werten recht gut überein, die Abweichungen liegen meistens in einer Fehlergrenze von  $\pm 0,1\%$ . Das Verfahren dürfte somit den Ansprüchen, die man an ein analytisches Verfahren stellt, genügen.

## II. Die Bestimmung des Wolframs in der Vorlage.

Es lag nun nahe, zu versuchen, das Wolfram in der Vorlage maßanalytisch zu bestimmen. Leider erwies sich dies als schwer durchführbar. Das Verfahren von v. d. PFORDTEN<sup>1)</sup> gab keine regelmäßigen Werte, weil bei der Reduktion von Wolframsäure mit Zink und konzentrierter Salzsäure offenbar kein fester Endpunkt erreicht wird. Versuche mit andern Reduktionsmitteln, wie Aluminium, Hydrazinsulfat, Chromochlorid führten zu keinem Ergebnis. Wir werden über diese Versuche später gegebenenfalls berichten.

Wir bestimmten dann das Wolfram gravimetrisch und zwar einfach durch Eindampfen der Vorlageflüssigkeit, Überführung des Rückstandes in einen Tiegel, Abrauchen mit wenig Salpetersäure und Glühen im elektrischen Ofen bei  $800^\circ\text{C}$ . Trotzdem das Eindampfen eine gewisse Zeit dauert, ist dieses gravimetrische Verfahren doch empfehlenswert. Das Eindampfen erfordert keine weitere Beaufsichtigung. Filtrationen, Auswaschen und ähnliche Operationen fallen fort.

Mitunter verfahren wir auch so, daß wir die salzsaure Vorlageflüssigkeit eindampften und den Rückstand zwei- bis dreimal mit wenig konzentrierter Salpetersäure abrauchten. Dann lösten wir ihn in reinem Ammoniak oder reiner Natronlauge und filtrierten. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure schwach angesäuert und nach der Methode von GIBBS<sup>2)</sup> mit Mercuronitrat die Wolframsäure gefällt. Der Niederschlag wird nach kurzem Stehen so weit kristallin,

<sup>1)</sup> v. d. PFORDTEN, *Ann.* 222 (1884), 137.<sup>2)</sup> GIBBS, *Journ. Am. Chem.* 1, 219.

daß er sich mit Leichtigkeit durch Papierfilter filtrieren läßt, ohne daß etwas durchläuft und ohne daß das Auswaschen schwierig wäre. Nach beiden oben angegebenen Verfahren erhielten wir folgende Werte:

## A. Natriumwolframat.

% Na <sub>2</sub> O . . .	18,47	18,37	18,54	18,49	Mittel: 18,47
% WO <sub>3</sub> . . .	69,78	70,03	69,78	69,91	Mittel: 69,88

Der KAHLBAUM'sche Garantieschein für das Salz gab 18,4% Na<sub>2</sub>O und 70,00% WO<sub>3</sub> an, doch wurde bei verschiedenen direkten Bestimmungen der Wolframsäure nach Fällung mit Mercuronitrat auch nur ein Wert von 69,67—69,82% für WO<sub>3</sub> gefunden.

## B. Bariumwolframat.

% BaO . . .	39,95	39,93	39,88	39,79	Mittel: 39,89	Theorie: 39,80
% WO <sub>3</sub> . . .	60,18	60,33	60,35	60,00	Mittel: 60,22	Theorie: 60,20

Die Werte für das Wolframtrioxyd bewegen sich durchschnittlich um  $\pm 0,13\%$  um den theoretischen Wert. Die gefundenen Mittelwerte stimmen jedoch mit der Theorie gut überein.

**Göttingen**, Anorganische Abteilung des allgemeinen, chemischen Universitätslaboratoriums, 10. August 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1928.



## Über die charakteristische Dichte und die Eigenschaften von Flüssigkeiten.

Von W. HERZ.

Vor einiger Zeit habe ich nachweisen können, daß der Zuwachs, den die Dichte  $d$  einer Flüssigkeit beim Absinken von der kritischen Temperatur erfährt und der als die Differenz von  $d$  und der kritischen Dichte  $d_k$  erscheint, mit der Verdampfungswärme  $L$  in einem nahen Zusammenhange steht, indem bei jeder Flüssigkeit für alle Temperaturen der Ausdruck

$$\frac{L}{d - d_k}$$

nahezu konstant ausfällt.<sup>1)</sup> Der Wert  $d - d_k$  ist also der Arbeitsleistung bei der Überführung des flüssigen Zustandes in den gasförmigen direkt proportional, und diese Tatsache beansprucht deshalb ein wesentliches Interesse, weil die Differenz der bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Dichte und der kritischen Dichte den für den Flüssigkeitszustand charakteristischen Dichtezuwachs über die für den Gaszustand maximal mögliche (kritische) Dichte darstellt; ich habe daher diese Differenz als die „charakteristische Dichte“ bezeichnet. Im nachfolgenden soll diese Dichte auch mit anderen Flüssigkeitseigenschaften in einfache Beziehung gebracht werden.

Als besonders typisch für den Flüssigkeitszustand ist die Oberflächenspannung ( $\gamma$ ) anzusehen, und die von mir angestellten Rechnungen lehren, daß der Quotient

$$\frac{\sqrt[3]{\gamma}}{d - d_k}$$

in hervorragendem Maße über ein sehr großes Temperaturintervall für jede Flüssigkeit konstant ist. Zu dieser Formel brachte mich ohne weiteres die von mir früher erwähnte Tatsache<sup>2)</sup>, daß bei jeder Flüssigkeit der Quotient  $\sqrt{L} : \sqrt[6]{\gamma}$  zur Konstanz führen muß.

<sup>1)</sup> W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 304.

<sup>2)</sup> W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 233.

Die in den Tabellen angegebenen Oberflächenspannungen entstammen den Untersuchungen von RAMSAY und SHIELDS<sup>1)</sup>, die Dichten sind den Physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL entnommen.

$t^{\circ}$	$\gamma$	$d$	$d - d_k$	$\sqrt[3]{\gamma}$	$\sqrt[3]{\gamma} : (d - d_k)$
-------------	----------	-----	-----------	--------------------	--------------------------------

Äthylacetat  $d_k$  0,3077

20	23,60	0,9005	0,5928	2,868	4,84
80	16,32	0,8245	0,5168	2,536	4,91
90	15,14	0,8112	0,5035	2,474	4,91
110	12,84	0,7831	0,4754	2,342	4,93
130	10,66	0,7533	0,4456	2,201	4,94
150	8,52	0,7210	0,4133	2,042	4,94
170	6,47	0,6848	0,3771	1,863	4,94
190	4,54	0,6441	0,3364	1,656	4,92
210	2,80	0,5944	0,2867	1,409	4,91
230	1,18	0,5281	0,2204	1,056	4,79

Tetrachlorkohlenstoff  $d_k$  0,5576

20	25,68	1,5939	1,0363	2,950	2,84
80	18,71	1,4765	0,9189	2,655	2,89
100	16,48	1,4343	0,8767	2,545	2,90
120	14,32	1,3902	0,8326	2,428	2,92
140	12,22	1,3450	0,7874	2,303	2,93
160	10,22	1,2982	0,7406	2,170	2,93
180	8,26	1,2470	0,6894	2,021	2,93
200	6,34	1,1888	0,6312	1,851	2,93
220	4,47	1,1227	0,5651	1,647	2,91
240	2,74	1,0444	0,4868	1,399	2,87
250	1,93	0,9980	0,4404	1,245	2,83

Benzol  $d_k$  0,3045

80	20,28	0,8145	0,5100	2,727	5,35
100	18,02	0,7927	0,4882	2,622	5,37
120	15,71	0,7692	0,4647	2,505	5,39
140	13,45	0,7440	0,4395	2,378	5,41
160	11,29	0,7185	0,4140	2,243	5,42
180	9,15	0,6906	0,3861	2,092	5,42
200	7,17	0,6605	0,3560	1,928	5,42
220	5,25	0,6255	0,3210	1,738	5,41
240	3,41	0,5851	0,2806	1,505	5,36
250	2,56	0,5609	0,2564	1,368	5,34

Die letzten Kolumnen zeigen eine sehr gute Konstanz.

Etwas — aber doch nicht viel weniger — befriedigend ist die Übereinstimmung der Quotientenwerte bei assoziierten Verbindungen, wofür ich als Beispiel nur den Äthylalkohol anführen will.

<sup>1)</sup> RAMSAY und SHIELDS, *Ztschr. phys. Chem.* 12 (1893), 433.



Äthylalkohol  $d_k$  0,2755.

$t^\circ$	$\gamma$	$d$	$d - d_k$	$\sqrt[3]{\gamma}$	$\sqrt[3]{\gamma} : (d - d_k)$
20	22,03	0,7894	0,5139	2,803	5,45
40	20,20	0,7722	0,4967	2,723	5,48
60	18,43	0,7541	0,4786	2,641	5,52
80	16,61	0,7348	0,4593	2,551	5,55
100	14,67	0,7157	0,4402	2,448	5,56
120	12,68	0,6925	0,4170	2,332	5,59
140	10,59	0,6631	0,3876	2,196	5,67
160	8,45	0,6329	0,3574	2,037	5,70
180	6,23	0,5984	0,3229	1,840	5,70
200	3,99	0,5568	0,2813	1,586	5,64
220	1,87	0,4958	0,2203	1,232	5,59

Auch die inneren Reibungen ( $\eta$ ) zeigen konstante Beziehungen zu den charakteristischen Dichten; entsprechend wie bei den Oberflächenspannungen finden wir, daß

$$\frac{\sqrt[3]{\eta}}{d - d_k}$$

in großer Annäherung konstant ausfällt.<sup>1)</sup>

$t^\circ$	$\eta$	$d$	$d - d_k$	$\sqrt[3]{\eta}$	$\sqrt[3]{\eta} : (d - d_k)$
-----------	--------	-----	-----------	------------------	------------------------------

Methylacetat  $d_k$  0,3252.

50	0,00284	0,8939	0,5687	0,1416	0,249
60	258	0,8800	0,5548	0,1372	0,247
70	237	0,8662	0,5410	0,1333	0,246
80	217	0,8519	0,5267	0,1295	0,246
90	198	0,8374	0,5122	0,1256	0,245
100	182	0,8221	0,4969	0,1221	0,246
110	166	0,8080	0,4808	0,1184	0,246
120	154	0,7893	0,4641	0,1155	0,249
130	142	0,7715	0,4463	0,1124	0,252
140	130	0,7532	0,4280	0,1091	0,255

Chlorbenzol  $d_k$  0,3654.

20	0,00799	1,1062	0,7408	0,1999	0,270
40	631	1,0846	0,7192	0,1848	0,257
60	512	1,0636	0,6982	0,1724	0,247
80	431	1,0419	0,6765	0,1627	0,240
100	367	1,0193	0,6539	0,1542	0,236
120	313	0,9960	0,6306	0,1463	0,232
140	273	0,9723	0,6069	0,1398	0,230
160	239	0,9480	0,5826	0,1337	0,229
180	209	0,9224	0,5570	0,1279	0,230
200	186	0,8955	0,5301	0,1230	0,232
220	162	0,8672	0,5018	0,1174	0,234
240	144	0,8356	0,4702	0,1129	0,240

<sup>1)</sup> Die Werte der inneren Reibung nach TITANI, *Bull. chem. Soc. Jap.* 2 (1927), 95.

Tetrachlorkohlenstoff  $d_k$  0,5576.

$t$	$\eta$	$d$	$d - d_k$	$\sqrt[3]{\eta}$	$\sqrt[3]{\eta} : (d - d_k)$
20	0,00965	1,5939	1,0363	0,2129	0,205
40	739	1,5557	0,9981	0,1948	0,195
60	585	1,5165	0,9589	0,1802	0,188
80	466	1,4765	0,9189	0,1670	0,182
100	383	1,4343	0,8767	0,1565	0,179
120	322	1,3902	0,8326	0,1477	0,177
140	276	1,3450	0,7874	0,1403	0,178
160	234	1,2982	0,7406	0,1328	0,179
180	201	1,2470	0,6894	0,1262	0,183

Wenn auch die Quotienten  $\sqrt[3]{\eta} : (d - d_k)$  eine im großen ganzen genügende Konstanz aufweisen, so tritt dieselbe doch besonders deutlich erst über dem normalen Siedepunkte auf, wie die Zahlen bei Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff zeigen; unterhalb des Siedepunktes sinken die Quotienten langsam. Daher kommt es, daß bei Stoffen, wo die inneren Reibungen nur bis zum Siedepunkt bekannt sind, diese Regelmäßigkeit viel weniger klar hervortritt und erst bei den höchsten  $\eta$ -Werten deutlich wird. Als Beispiel hierfür mögen noch die Zahlen für Oktan gegeben sein:

Oktan  $d_k$  0,2327.

$t^\circ$	$\eta$	$d$	$d - d_k$	$\sqrt[3]{\eta}$	$\sqrt[3]{\eta} : (d - d_k)$
0	0,007060	0,7185	0,4858	0,1918	0,395
20	5419	0,7022	0,4695	0,1756	0,374
40	4328	0,6860	0,4533	0,1630	0,360
50	3907	0,6778	0,4451	0,1575	0,354
60	3551	0,6694	0,4367	0,1526	0,349
70	3241	0,6611	0,4284	0,1480	0,345
80	2971	0,6525	0,4198	0,1438	0,343
90	2730	0,6438	0,4111	0,1398	0,340
100	2520	0,6351	0,4024	0,1361	0,338
110	2335	0,6260	0,3933	0,1327	0,337
120	2160	0,6168	0,3841	0,1293	0,337

Im Gegensatz zu den Oberflächenspannungen versagt bei den inneren Reibungen diese Formel, wenn es sich um assoziierte Verbindungen handelt.

*Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 30. Juli 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1928.



## Über die Fluortensionen von Metallfluoriden und die chemischen Konstanten von Fluor und Fluorwasserstoff.

VON KARL JELLINEK UND A. RUDAT.

Mit 6 Figuren im Text.

In den Arbeiten von JELLINEK und ULOTH<sup>1)</sup> wurden die Reduktionsgleichgewichte der Metallchloride, -bromide und -jodide mit  $H_2$  untersucht, um die chemischen Konstanten von Chlor, Brom und Jod zu ermitteln. In der vorliegenden Untersuchung sollten die experimentell viel schwieriger zu fassenden Reduktionsgleichgewichte der Metallfluoride mit  $H_2$  gemessen werden, um so die chemische Konstante des Fluors die auf einem anderen Wege nur sehr schwer zu ermitteln sein dürfte, zu finden.

Aus den Reduktionsgleichgewichten  $MeF_2 + H_2 \rightleftharpoons Me + 2HF$  ist bei bekannter Spaltung von HF in die Elemente, auch die durch Anwesenheit der Metallphase festgelegte Fluortension des Metallfluorids, und damit auch die chemische Konstante des Fluors berechenbar.

Zur Messung der Reduktionsgleichgewichte wurde wieder die Strömungsmethode verwendet. Wegen Anwesenheit von HF in der Gasphase durften mit der heißen Gasmischung nur Apparatteile aus Kupfer, das gegen HF genügend widerstandsfähig ist, und mit der kalten Gasmischung nur solche aus paraffiniertem Glas zusammengebracht werden.

### I. Ermittlung der Fluortensionen der Metallfluoride.

#### a) Apparatur und Arbeitsweise.

Der im KIPP'schen Apparat entwickelte Wasserstoff geht in eine als Gasometer dienende Flasche, von dort aus durch eine mit alkalischer Permanganatlösung gefüllte Flasche und mündet in den als Druckregulator wirkenden Kolben, der mit konz. Schwefelsäure

<sup>1)</sup> K. JELLINEK u. R. ULOTH, *Z. phys. Chem.* **119** (1926) 161—200; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **151** (1926), 157—184; vgl. auch K. JELLINEK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 16—24.

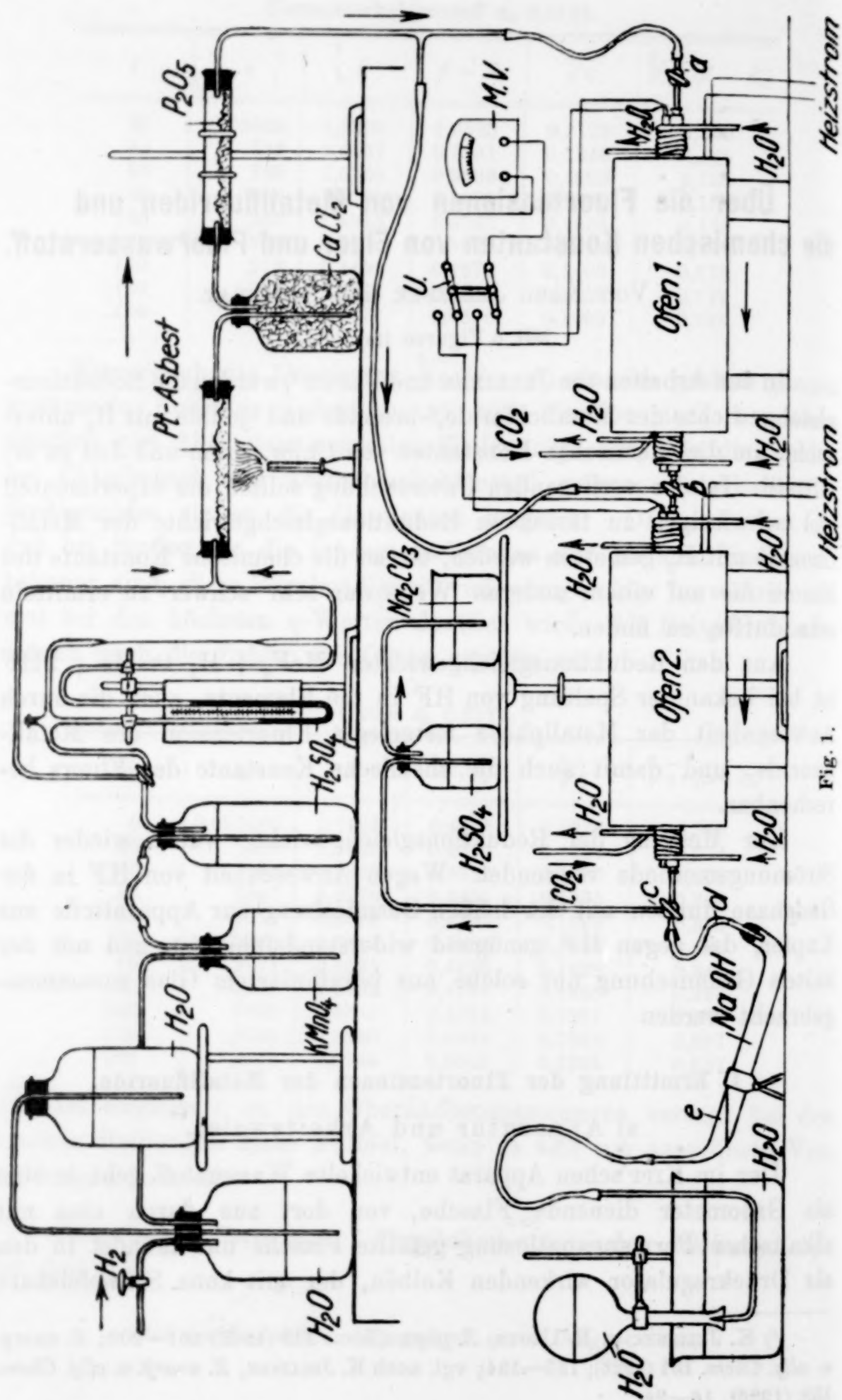


Fig. 1.



bis zur Hälfte gefüllt ist. Durch Verschieben der durch den Gummistopfen des Kolbens in die Schwefelsäure eingeführten Capillare stellt sich in dem als Strömungswiderstand angeschlossenen Capometer ein konstanter Druck ein, so daß der Wasserstoff mit konstanter Geschwindigkeit durch die Capillare des Capometers strömt (Grad der Konstanz siehe weiter unten). Der Wasserstoff geht jetzt durch ein Porzellanrohr mit Platinasbest, welches zur Verbrennung des event. mitgeführten Sauerstoffs durch eine Bunsenflamme erhitzt wird. Dann strömt der Wasserstoff in einen Turm mit Chlorcalcium und von hier aus durch ein Rohr mit  $P_2O_5$ . Der jetzt vollkommen gereinigte und getrocknete Wasserstoff kommt dann an ein T-Stück, welches einerseits zum Ofen 1, der durch Hahn *a* verschließbar ist<sup>1)</sup>, führt, andererseits zum kupfernen Dreiweghahn *b*. Dieser besitzt 1. eine Zuführung für  $H_2$ , 2. eine Zuführung zum Ofen 2 und eine

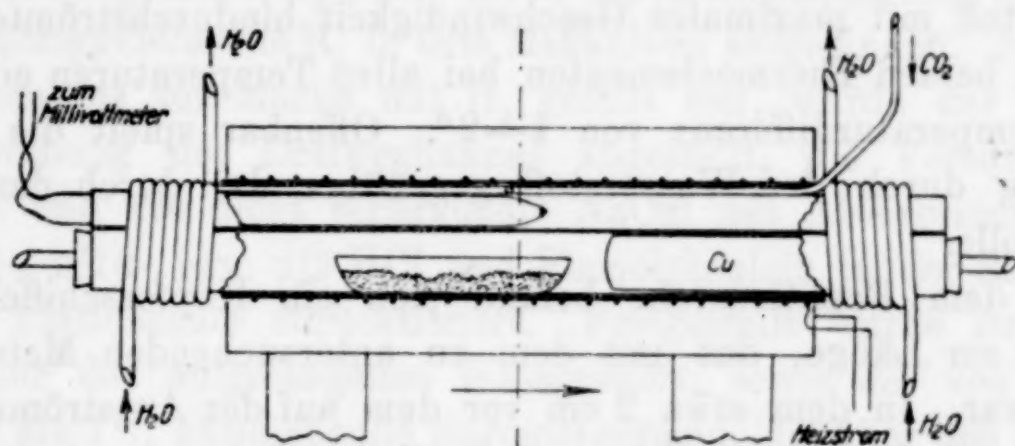


Fig. 1 a.

zum Ofen 1. (Zweck des Ofens 1 vgl. weiter unten.) Die verwendeten Öfen bestehen aus einem 50 cm langen, 35 mm weiten Kupferheizrohr, das mit Asbest und Wasserglas beklebt und mit einem Widerstandsdraht aus Chromnickel bewickelt ist.<sup>2)</sup> Die Kupferrohre sind in Magnesia eingebettet. In jedem Kupferheizrohr befindet sich ein 75 cm langes und 13 mm weites Reaktionsrohr, ebenfalls aus Kupfer. Das Reaktionsrohr des Ofens 2 endet einerseits in dem eingeschliffenen und mit Paraffin gedichteten kupfernen Dreiweghahn *b*, der zur Wasserstoffzuführung dient, andererseits ist es mit einem zweiten kupfernen Dreiweghahn *c* verbunden, der der Abführung des Gasgemisches  $HF + H_2$  dient. Zusammen mit dem Reaktionsrohr befindet sich im Ofen 2 ein zweites 75 cm langes, 8 mm weites Kupferrohr (Fig. 1 a), das einseitig geschlossen ist und zur Einführung

<sup>1)</sup> Der Hahn *a* sei zunächst verschlossen.

<sup>2)</sup> Um das Kupferheizrohr vor Oxydation zu schützen, wurde der Heizraum mit  $CO_2$  gefüllt.

des Thermoelements dient. Beide Kupferrohre sind an den aus dem Ofen herausragenden Enden mit einem gemeinsamen Bleirohr umwickelt, durch welches zur Kühlung Wasser hindurchgeschickt wird. Auf diese Weise wird erreicht, daß sich in beiden Kupferröhren ein gleich großes Temperaturgefälle einstellt, also die Temperatur ebenso gut wie im Reaktionsrohr auch im zweiten Kupferrohr gemessen werden kann. In das Reaktionsrohr selbst kann das Thermoelement nicht eingeführt werden, da ein Schutzrohr aus Porzellan von HF angegriffen wird, und eine direkte Berührung des ungeschützten Thermoelementes mit HF bedenklich erscheint.

Es wurden eigene Versuche in der Weise angestellt, daß je ein Thermoelement in das Reaktionsrohr und in das Temperaturmeßrohr im gleichen Querschnitt des Ofens eingeführt wurde. Wenn nun das Reaktionsrohr mit ruhendem Wasserstoff gefüllt war, oder der Wasserstoff mit maximaler Geschwindigkeit hindurchströmte, zeigte sich bei beiden Thermoelementen bei allen Temperaturen eine maximale Temperaturdifferenz von 1—2°. Offenbar spielt die Wärmeableitung durch den Wasserstoff gegenüber der durch das Kupfer keine Rolle.

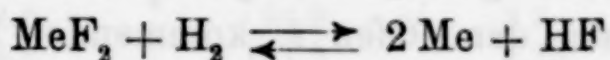
In dem Reaktionsrohr befand sich ein Kupferschiffchen von etwa 12 cm Länge, das mit dem zu untersuchenden Metallfluorid gefüllt war. In dem etwa 2 cm vor dem auf der Ausströmungsseite liegenden Ende des Schiffchens befindlichen Rohrquerschnitt war in dem darüber liegenden Cu-Rohr die Lötstelle des Platin-Platinrhodium-Thermoelementes angebracht. Zur Messung der EMK. diente ein Millivoltmeter von Siemens & Halske. Der an der Ausströmungsseite liegende Teil des Reaktionsrohres war zur Verminderung des schädlichen toten Raumes mit Kupferstäben ausgefüllt. An dem Ausströmungsende des Kupferrohres war, wie erwähnt, mittels Schliff und Paraffindichtung ein Dreiweghahn *c* aus Kupfer angebracht. Ein Weg führte zur Vernichtung des Fluorwasserstoffs während der Zeit, die zur Einstellung einer bestimmten Temperatur bzw. Strömungsgeschwindigkeit notwendig war, zu einer paraffinierten Flasche mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (um einen Zutritt von Feuchtigkeit zu verhindern), und dann zu einer Flasche mit Sodalösung. Der andere Weg des Dreiweghahnes *c* führte zu dem Absorptionsgefäß für den gebildeten Fluorwasserstoff.

Das Absorptionsgefäß bestand aus dem paraffinierten Glasrohr *e*, in welches ein 2 mm weites, ebenfalls paraffiniertes Kupferrohr *d* mit Paraffin eingedichtet war. Das Kupferrohr konnte wieder mittels



Schliff und Paraffin für die Zeit eines Versuches an dem Ansatzrohr des Dreiweghahnes angebracht werden. An die andere verjüngte Öffnung des Absorptionsgefäßes war mittels eines Gummischlauches ein Glasrohr angeschlossen, das zu einem Meßkolben führte, der zur Aufnahme des übriggebliebenen  $H_2$  diente. Er befand sich in einer pneumatischen Wanne. In das Absorptionsgefäß wurde  $1/50$ -,  $1/10$ - bzw.  $1/2$ -normale, mit Phenolphthalein und HCl in der Siedehitze eingestellte NaOH hineinpipettiert.

Die Versuche für die Bestimmung des Gleichgewichts



wurden in folgender Weise ausgeführt. Nachdem eine konstante Ofentemperatur und eine konstante Strömungsgeschwindigkeit des  $H_2$  eingestellt war, wurde durch Drehung des Dreiweghahnes das abziehende Gasgemisch  $H_2 + HF$  durch das Absorptionsgefäß geschickt und der übriggebliebene  $H_2$  in dem Meßkolben aufgefangen. Nachdem der Kolben bis zur Marke mit  $H_2$  gefüllt war, wurde der Versuch durch Drehung des Dreiweghahnes abgestellt, die Versuchsdauer gemessen und die nicht verbrauchte NaOH des Absorptionsgefäßes mit  $n/50$ -,  $n/10$ - bzw.  $n/2$ -HCl und Phenolphthalein in der Siedehitze in einer Platinschale zurücktitriert. Festgestellt wurde ferner die Temperatur des aufgefangenen Wasserstoffs, sowie der von 1 Atm. nie mehr als 1% abweichende Barometerstand, die über den äußeren Wasserspiegel in den Meßkolben sich erstreckende Wassersäule und schließlich wurde die Menge Wasserstoff auf Normalbedingungen reduziert. Die Dauer des Versuches wurde auf etwa 1% genau ermittelt, die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit war ebenfalls auf etwa 1% genau, während die Schwankungen um den Durchschnittswert 2–3% betrugen. Das Platin-Platinrhodium-Thermoelement von HERAEUS wurde bei 2 Fixpunkten, nämlich beim Siedepunkt des Schwefels  $444,4^\circ$  und dem Schmelzpunkt des Kochsalzes  $801^\circ$  kontrolliert. Der Temperaturunterschied innerhalb des Ofens betrug in vertikaler Richtung  $\pm 1^\circ$ , in horizontaler Richtung von der Lötstelle des Thermoelementes bis zu dem in der Richtung der abziehenden Gase befindlichen Ende<sup>1)</sup> des Schiffchens 1%.

Für die Untersuchung des Gleichgewichts von HF-Seite diente der Ofen 1 (Fig. 1), der mit Blei- bzw. Nickelfluorid in der gleichen Weise wie Ofen 2 beschickt war. Der über das Blei- bzw. Nickel-

<sup>1)</sup> Das Ausströmungsende des Schiffchens befand sich stets in dem gleichen Rohrquerschnitt, etwa 3 cm von der Mitte entfernt.

fluorid geleitete Wasserstoff setzte sich in einem der Temperatur entsprechenden Prozentsatz zu HF um. Das Gemisch von  $H_2$  und HF wurde dann über das im Ofen 1 befindliche Reaktionsgemisch geleitet.

Jede Spur von Feuchtigkeit muß bei den endgültigen Versuchen vom Reaktionsrohr ferngehalten werden, da sonst undefinierbare Mengen von HF der Messung verloren gehen. Da die feuchten Metallfluoride leicht in Oxysalze übergehen, mußte die Trocknung derselben in einem möglichst wenig  $H_2$  enthaltenden HF-Strom geschehen. Der aus dem Ofen 1 kommende HF-Strom wurde deshalb vor den eigentlichen Versuchen über das in Ofen 2 befindliche Reaktionsgemisch geschickt.

#### b) Die Reduktionsgleichgewichte der Metallfluoride.

Bei allen Reduktionsgleichgewichten waren zwei feste Phasen anwesend, die sich praktisch nicht ineinander auflösen vermögen. Es ist dann im Gleichgewicht bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck von 1 Atm. sowohl nach dem Massenwirkungsgesetz unter Berücksichtigung der konstanten Dampfdrucke der Bodenkörper, als nach der Phasenregel in dem ternären System aus Metall,  $F_2$  und  $H_2$  die Zusammensetzung der Gasphase festgelegt. Es muß nach dem Massenwirkungsgesetz für die Reaktion:  $MeF_2 + H_2 \rightleftharpoons Me + 2HF$  gelten

$$\frac{p_{HF}^2 \cdot p_{Me}}{p_{H_2} \cdot p_{MeF_2}} = K \quad \text{bzw.} \quad \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2}} = K'.$$

Nach der Phasenregel ist bei drei Bestandteilen und drei Phasen die Anzahl der Freiheiten 2. Wenn also über  $T$  und  $p$  (1 Atm.) verfügt ist, liegt im Gleichgewicht die Zusammensetzung der Gasphase fest.

In den folgenden Tabellen ist für jedes untersuchte Metallfluorid angegeben: die absolute Versuchstemperatur  $T$ , die  $cm^3 H_2$  und HF der abziehenden Gasmischung, gemessen bei  $0^\circ$  und 1 Atm. Druck sowie die Strömungsgeschwindigkeit im  $cm^3/min$ . Bei Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit wurden die eben genannten  $cm^3 HF$  durch Division mit 2 in die äquivalenten  $cm^3 H_2$  verwandelt und zu den unverändert gebliebenen  $cm^3 H_2$  addiert, sowie die Summe durch die Versuchsdauer dividiert. In der letzten Kolumne der Tabellen stehen dann die Volumprozent HF im Gasgemisch bei 1 Atm. Gesamtdruck. Aus den verschiedenen gemessenen Werten der Volumprozent HF wurde dann graphisch auf die Volumprozent



bei der Strömungsgeschwindigkeit Null extrapoliert. Als Beispiel für die Extrapolation aus den Strömungsgeschwindigkeiten sind bei  $\text{PbF}_2$  für alle gemessenen Temperaturen die HF-%-Geschwindigkeitskurven gezeichnet (s. Fig. 2).

AgF.  
Tabelle 1.

<i>T</i>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> HF	cm <sup>3</sup> /min	Vol.-% HF
423	44,6	70,4	4,2	66,0
423	44,6	94,9	2,9	68,03
423	44,6	147,5	2,25	76,64
			0 extrap.	etwa 100
423	4,0	116,5	2,95	96,7
473	1,2	219,6	2,73	99,4
573	0,45	235,3	2,36	99,8
			0 extrap.	etwa 100

Das verwendete AgF wurde durch Auflösen von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in wäßriger HF, Eindampfen und Trocknen im HF-Strom hergestellt. Das AgF war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde zu metallischem Ag reduziert. Aus den Versuchsdaten ist ersichtlich, daß die Extrapolation schon bei 150° C nahe 100% HF in der Gasphase im Gleichgewicht ergibt. Es wurde ein weiterer Versuch bei 150° C durchgeführt, bei dem zuerst geschmolzenes, dann wieder erstarrtes AgF verwendet wurde. Hierbei wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 cm<sup>3</sup>/min bereits 96,7% HF in der Gasphase erreicht. Bei 200° C und 300° C wurden bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 2,5 cm<sup>3</sup>/min 99,4 bzw. 99,8 Vol.-% HF in der Gasphase festgestellt.

Wenn auch keine genauen Extrapolationen auf die Strömungsgeschwindigkeit 0 cm<sup>3</sup>/min bei AgF vorgenommen werden konnten, so unterliegt es keinem Zweifel, daß bei allen Versuchstemperaturen die Gleichgewichtsmischung praktisch 100 Vol.-% HF enthält. Wir werden weiter unten sehen, daß dieses Resultat auch aus thermodynamischen Gründen folgt.

CuF<sub>2</sub>.  
Tabelle 2.

<i>T</i>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> HF	cm <sup>3</sup> /min	Vol.-% HF
423	220,5	4,48	10,1	1,99
	220,5	6,45	5,74	2,84
	132,3	5,09	2,70	3,70
			0 extrap.	4,30

Das verwendete  $\text{CuF}_2$  wurde durch Auflösen von  $\text{CuCO}_3$  in wäßriger HF, Eindampfen und Trocknen im HF-Strom hergestellt. Das  $\text{CuF}_2$  war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde zu metallischem Cu reduziert. Analyse des neuentstandenen Bodenkörpers Cu, als CuO bestimmt, ergab 99,8% Cu. Infolge der leichten Hydrolysierbarkeit des  $\text{CuF}_2$  war das Präparat etwas durch  $\text{CuOCuF}_2$  verunreinigt, welches selbst durch Trocknen im HF-Strom nicht vollständig entfernt werden konnte. Es gab infolge  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung bei der Reduktion bei Temperaturen, die höher als die von Tab. 2 waren, zu Störungen Anlaß. Bei der niedrigen Temperatur von Tab. 2, bei der das Oxyfluorid noch nicht unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung reduziert wurde, störte die geringe Verunreinigung nicht.

Der Versuch, das  $\text{CuF}_2$  aus Cu und HF herzustellen, schlug fehl. Das verwendete Cu, hergestellt durch Reduktion von  $\text{CuF}_2$  mit  $\text{H}_2$  wurde von gasförmigem HF bei Temperaturen von 100—500° C nicht nennenswert angegriffen. Nichtsdestoweniger werden wir unbedenklich annehmen dürfen, daß doch von der  $\text{H}_2$ -Seite ein echtes Gleichgewicht erreicht wurde. Da bei den meisten Fluoriden das Gleichgewicht nur von der  $\text{H}_2$ -Seite erreicht werden konnte, während von der HF-Seite die Einstellung nur äußerst träge erfolgte, so seien die diesbezüglichen Verhältnisse bereits hier kurz geschildert.

Bei Erreichung des Gleichgewichts werden jedenfalls die beiden kondensierten Phasen, sei es, daß sie fest oder flüssig sind, gesättigte Lösungen darstellen. Es wird dann eine gesättigte Lösung von Metall in Metallfluorid und eine gesättigte Lösung von Metallfluorid in Metall vorliegen. Die gesättigten Lösungen enthalten allerdings nur so wenig von dem gelösten Stoff, daß sie als praktisch rein anzusprechen sind. Wenn auch die kondensierten Phasen im Gleichgewicht nicht durch und durch als diese gesättigten Lösungen vorliegen, so müssen sie es doch wenigstens oberflächlich sein. Jede kondensierte Phase muß dann mit ein und derselben Gas Mischung ( $\text{H}_2$ , HF) im Gleichgewicht stehen.

Leiten wir nun über frisches Metallfluorid  $\text{H}_2$ , so wird sich dieses oberflächlich schnell in eine Lösung von ganz wenig Metallfluorid in Metall, d. h. praktisch in reines Metall verwandeln. Der Wasserstoff dringt wegen seines kleinen Molekulargewichtes und seiner bekannten Löslichkeit in Metallen rasch durch diese oberflächliche Metallschicht hindurch und greift das unter dem Metall liegende unversehrte Metallfluorid weiter an. Es bildet sich so schnell die richtige Gleichgewichtsmischung  $\text{H}_2$ -HF in der Gasphase



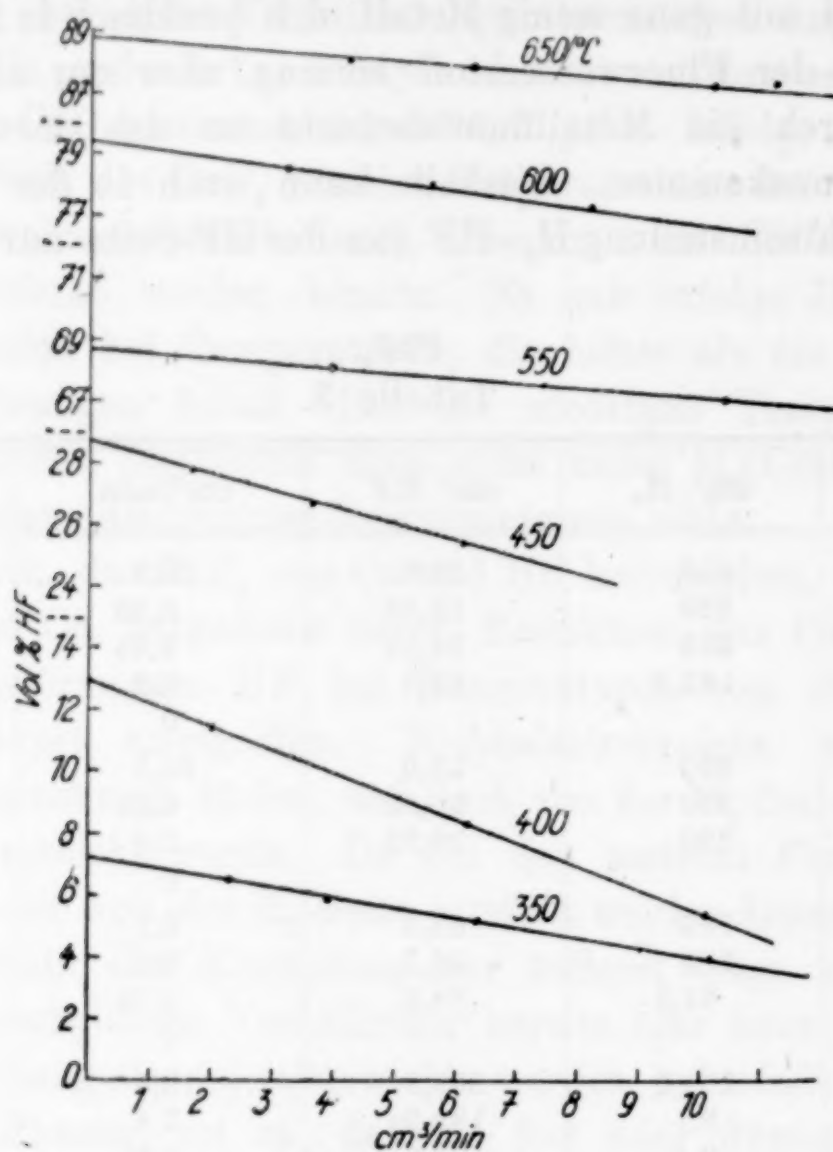
heraus. Leitet man dagegen über reines Metall reinen Fluorwasserstoff, so wird das Metall zwar oberflächlich in eine Lösung von Metallfluorid mit ganz wenig Metall, d. h. praktisch in reines Fluorid verwandelt, der Fluorwasserstoff vermag aber nur außerordentlich langsam durch die Metallfluoridschicht an das darunter liegende Metall heranzukommen. Deshalb kann auch in der Gasphase die Gleichgewichtseinstellung  $H_2$ -HF von der HF-Seite nur sehr langsam erfolgen.

**PbF<sub>2</sub>.**  
Tabelle 3.

<i>T</i>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> HF	cm <sup>3</sup> /min	Vol.-% HF
623	458	18,6	10,2	3,90
	229	12,33	6,35	5,17
	229	14,12	3,95	5,81
	183,2	12,7	2,3	6,48
			0	7,2
673	230	13,0	10,1	5,35
	230	20,95	6,24	8,35
	230	29,25	2,0	11,3
			0	12,9
			0	12,9
723	183	62,3	6,1	25,4
	183	66,7	3,6	26,7
	91,5	35,2	1,76	27,8
			0	28,7
			0	28,7
823	182,2	369,7	10,4	67,0
	9,1	189,3	7,4	67,5
	9,1	193,8	3,95	68,0
			0	68,6
			0	68,6
873	184	622	8,2	77,2
	92,0	324	5,6	77,9
	92,0	336	3,2	78,5
			0	79,4
			0	79,4
923	91,6	624	10,2	87,2
	45,8	329,4	6,2	87,8
	45,8	337,3	4,2	88,1
			0	88,7
			0	88,7

Das verwendete PbF<sub>2</sub> wurde durch Fällen von Bleiacetat mit Ammonfluorid hergestellt und im HF-Strom getrocknet. Die Analyse ergab 84,6% Pb als PbSO<sub>4</sub> bestimmt, während die Formel PbF<sub>2</sub> 84,5% Pb verlangt. Das PbF<sub>2</sub> war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde ohne Zwischenstufe zu geschmolzenem metallischem Blei reduziert. Das Gleichgewicht konnte nur von der H<sub>2</sub>-Seite erreicht werden, da das geschmolzene Blei bei Überleitung von HF nur oberflächlich angegriffen wurde, und die Reaktion aus den bei CuF<sub>2</sub> genannten Gründen bald zum Stillstand kam. Die Extra-

polution der Gleichgewichtswerte aus der Strömungsgeschwindigkeit von der  $H_2$ -Seite ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Fig. 2 (PbF<sub>2</sub>).

NiF<sub>3</sub>.  
Tabelle 4.

<i>T</i>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> HF	cm <sup>3</sup> /min	Vol.-% HF
573	226	8,96	10,5	3,81
	226	11,65	4,7	4,9
	226	13,0	0,96	5,44
			0	5,6
673	225,4	84,0	5,7	27,15
	225,4	90,75	3,02	28,8
	90,2	37,55	1,77	29,7
			0	30,8
723	91,5	80,75	6,5	46,8
	91,5	84,0	5,0	47,9
	91,5	90,75	2,49	49,8
			0	51,7
773	44,9	95,25	5,78	68,0
	89,9	200,1	4,44	69,4
	89,9	209,0	3,8	69,65
	89,9	222,5	2,5	71,3
			0	73,7



Das verwendete  $\text{NiF}_2$  war ein KAHLBAUM'sches Präparat. Es wurde im HF-Strom getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab 61,0% Ni als Dimethylglyoximnickel bestimmt, während die Formel  $\text{NiF}_2$  60,7% Ni verlangt.

Das Nickelfluorid war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde ohne Zwischenstufe zu festem metallischem Nickel reduziert, welches mit dem Magneten isoliert werden konnte. Das Gleichgewicht war nur von der  $\text{H}_2$ -Seite erreichbar. Versuche von der HF-Seite schlugen fehl. Obgleich dasselbe Präparat  $\text{Ni} + \text{NiF}_2$  gebraucht wurde, das bei den Versuchen von der  $\text{H}_2$ -Seite gebildet war, konnte ein nennenswerter Angriff des Nickels durch HF bzw. Einstellung eines Gleichgewichtes nicht beobachtet werden.

$\text{CoF}_2$ .  
Tabelle 5.

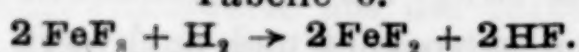
<i>T</i>	$\text{cm}^3 \text{H}_2$	$\text{cm}^3 \text{HF}$	$\text{cm}^3/\text{min}$	Vol.-% HF
673	226,6	18,27	6,36	7,46
	226,5	20,05	4,73	8,14
	137,2	13,1	3,81	8,72
	136,7	13,57	2,2	9,02
			0	9,9
773	134,6	51,15	6,32	27,55
	225,3	90,75	5,4	28,73
	135,3	59,95	3,3	30,7
	89,8	41,35	2,32	31,5
			0	33,7
873	89,7	199,3	5,51	69,0
	89,7	223,7	5,0	71,4
	89,7	244,3	3,9	73,3
	89,7	254,4	3,0	74,0
			0	78,0

Das verwendete  $\text{CoF}_2$  war ein KAHLBAUM'sches Präparat; es wurde im HF-Strom getrocknet und analysiert; gefunden: 61,2% Co als  $\text{CoSO}_4$  bestimmt, während die Formel  $\text{CoF}_2$  60,8% Co verlangt. Das  $\text{CoF}_2$  war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde ohne Zwischenstufe zu festem metallischem Co reduziert, das mit dem Magneten isoliert werden konnte. Versuche, das Gleichgewicht von der HF-Seite zu erreichen, wurden in derselben Weise wie bei  $\text{NiF}_2$  angegeben, durchgeführt, ohne zu positiven Ergebnissen zu gelangen.

$\text{FeF}_3$ .

Das verwendete  $\text{FeF}_3$  war ein KAHLBAUM'sches Präparat. Es wurde im HF-Strom getrocknet und analysiert. Gefunden: 50,1% Fe, als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmt, während die Formel  $\text{FeF}_3$  49,5% Fe verlangt. Das  $\text{FeF}_3$  war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde zu festem  $\text{FeF}_2$  reduziert. Analyse des  $\text{FeF}_2$  bei  $\text{FeF}_2$  w. u.

Tabelle 6.



<i>T</i>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> HF	cm <sup>3</sup> /min	Vol.-% HF
623	133,5	2,17	9,27	1,61
	89,4	3,3	3,34	2,41
	90,0	2,57	1,57	2,78
			0	2,9
723	137,4	8,25	6,24	5,66
	135,2	9,49	5,38	6,56
	90,7	11,18	1,63	11,0
			0	13,0
823	90,2	30,3	9,01	25,1
	225,3	100,3	6,77	30,8
	90,2	53,1	3,84	37,1
	90,2	59,7	1,91	39,8
			0	42,0

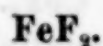


Tabelle 7.



<i>T</i>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> HF	cm <sup>3</sup> /min	Vol.-% HF
773	133,6	3,59	5,6	2,62
	133,0	4,89	3,4	3,20
	133,6	5,0	1,66	3,61
			0	4,0
873	133,6	11,65	6,1	8,02
	133,6	12,63	2,8	8,66
	133,3	13,08	1,2	9,0
			0	9,3
973	134,0	30,0	6,95	18,35
	133,3	31,83	4,95	19,25
	88,9	22,63	2,8	20,3
	89,3	23,65	1,28	20,9
			0	21,5

Das FeF<sub>2</sub> war durch Reduktion von FeF<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub> (vgl. FeF<sub>3</sub>) hergestellt. Die Analyse ergab 59,2% Fe als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt, während die Formel FeF<sub>2</sub> 58,9% Fe verlangt. Das FeF<sub>2</sub> war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde zu festem metallischem Fe reduziert, das mit dem Magneten isoliert werden konnte.

Tabelle 8.



<i>T</i>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> HF	cm <sup>3</sup> /min	Vol.-% HF
773	227,6	14,52	8,9	6,0
	227,6	13,45	5,5	5,58
	136,5	7,57	1,95	5,13
			0	4,7
973	226	84,7	8,42	27,9
	135,6	48,2	5,5	26,2
	135,6	41,0	2,56	23,2
			0	21,3



Für die Versuche von der HF-Seite (Tab. 8) wurde zum Teil reduziertes  $\text{FeF}_3$  verwendet. Durch Vergleich von Tab. 7 und 8 erkennt man, daß in diesem Falle das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht werden konnte. Interessant ist ferner ein Vergleich von Tab. 6 mit Tab. 7 oder 8. Bei der gleichen Temperatur sind in dem Gleichgewicht  $\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_2$  beträchtlich mehr Vol.-% HF als in dem Gleichgewicht  $\text{FeF}_2 \rightarrow \text{Fe}$  vorhanden. Es kann daher mit  $\text{H}_2$  zuerst nur  $\text{FeF}_3$  zu  $\text{FeF}_2$  reduziert werden und erst, wenn praktisch alles  $\text{FeF}_3$  verschwunden ist, kann das  $\text{FeF}_2$  zu Fe weiter reduziert werden.

$\text{CdF}_2$ .  
Tabelle 9.

$T$	$\text{cm}^3 \text{H}_2$	$\text{cm}^3 \text{HF}$	$\text{cm}^3/\text{min}$	Vol.-% HF
673	227,5	8,47	9,27	3,60
	227,4	8,61	5,94	3,65
	136,7	5,58	3,5	3,92
	91,0	3,95	2,07	4,15
			0	4,2
773	225,3	48,63	9,26	17,75
	225,3	49,4	5,8	18,0
	134,3	30,84	4,0	18,3
	89,7	20,5	2,06	18,57
			0	18,75
873	89,7	98,3	8,95	52,3
	134,3	154,5	5,96	53,0
	89,7	99,8	3,2	52,0
			0	53,0

Das verwendete  $\text{CdF}_2$  war ein KAHLBAUM'sches Präparat. Es wurde im HF-Strom getrocknet und analysiert. Gefunden: 74,4% Cd als  $\text{CdSO}_4$  bestimmt, während die Formel  $\text{CdF}_2$  74,7% Cd verlangt. Das Cadmiumfluorid war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde ohne Zwischenstufe zu geschmolzenem metallischem Cadmium reduziert.

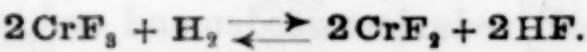
$\text{ZnF}_2$ .  
Tabelle 10.

$T$	$\text{cm}^3 \text{H}_2$	$\text{cm}^3 \text{HF}$	$\text{cm}^3/\text{min}$	Vol.-% HF
873	455	24,2	9,85	5,05
	455	27,68	5,2	5,73
	455	30,47	1,54	6,28
			0	6,5
973	226,6	48,64	7,5	17,67
	226,6	52,3	4,4	18,72
	136,0	33,3	1,52	19,65
			0	20,3
1023	226,0	88,5	8,11	28,15
	226,0	93,4	6,13	29,25
	135,6	61,7	2,17	31,28
			0	32,3

Das verwendete  $\text{ZnF}_2$  war ein KAHLBAUM'sches Präparat; es wurde im HF-Strom getrocknet und analysiert. Gefunden: 63,7% Zn als  $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  bestimmt, während die Formel  $\text{ZnF}_2$  63,4% Zn verlangt. Das  $\text{ZnF}_2$  war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde ohne Zwischenstufe zu geschmolzenem Zn reduziert.

$\text{CrF}_3$ .

Tabelle 11.



<i>T</i>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> HF	cm <sup>3</sup> /min	Vol.-% HF
673	223,8	4,21	9,8	1,85
	223,8	5,02	7,06	2,19
	134,2	3,43	3,9	2,49
	224,8	6,05	2,62	2,62
			0	2,85
773	131,0	14,12	5,1	9,73
	132,5	14,56	3,75	9,91
	131,0	14,8	2,2	10,2
			0	10,6
873	87,4	30,9	5,2	26,2
	88,4	34,05	3,42	27,8
	88,8	35,5	1,42	28,6
			0	29,2

Das verwendete  $\text{CrF}_3$  war ein KAHLBAUM'sches Präparat; es wurde im HF-Strom getrocknet und analysiert. Gefunden: 47,9% Cr als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestimmt, während die Formel  $\text{CrF}_3$  47,7% Cr verlangt. Das  $\text{CrF}_3$  war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde zu festem  $\text{CrF}_2$  reduziert. Analyse des neu entstandenen Bodenkörpers vgl. bei  $\text{CrF}_2$ .

$\text{CrF}_2$ .

Tabelle 12.

<i>T</i>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> HF	cm <sup>3</sup> /min	Vol.-% HF
873	458	4,35	8,4	0,94
	458	5,15	5,0	1,11
	229	2,91	1,7	1,25
			0	1,4
973	458,8	11,2	7,94	2,39
	458,8	12,46	4,84	2,65
	229,4	6,81	1,93	2,89
			0	3,05
1073	458,8	18,6	8,28	3,9
	458,8	21,3	4,92	4,43
	229,4	11,65	2,06	4,84
			0	5,2

Das verwendete  $\text{CrF}_2$  wurde durch Reduktion von  $\text{CrF}_3$  mit  $\text{H}_2$  hergestellt (vgl.  $\text{CrF}_3$ ). Die Analyse ergab 57,1% Cr als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestimmt, während die Formel  $\text{CrF}_2$  57,8% Cr verlangt. Das  $\text{CrF}_2$



war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde zu festem metallischem Chrom reduziert. Analyse des metallischen Bodenkörpers ergab 98,9% Cr. Von der HF-Seite wurde das Cr angegriffen, eine quantitative Messung hätte voraussichtlich auch die Gleichgewichtseinstellung von der HF-Seite ergeben. Ein Vergleich der Zahlen von Tab. 11 und 12 ergibt wieder, daß bei derselben Temperatur im Gleichgewicht  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{CrF}_2$  viel mehr Vol.-% HF als im Gleichgewicht  $\text{CrF}_2$ , Cr vorhanden sind, so daß wieder durch  $\text{H}_2$  praktisch erst alles  $\text{CrF}_3$  zu  $\text{CrF}_2$  reduziert wird, ehe letzteres in Metall verwandelt werden kann.

**MnF<sub>2</sub>.**  
Tabelle 13.

<i>T</i>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> HF	cm <sup>3</sup> /min	Vol.-% HF
873	452	1,08	8,2	0,24
	452	1,3	3,6	0,29
	452	1,39	1,9	0,31
			0	0,33
973	452	2,24	8,26	0,49
	452	2,51	4,31	0,55
	452	2,71	1,22	0,60
			0	0,61
1073	460	3,59	8,5	0,77
	460	4,06	4,6	0,87
	460	4,48	1,68	0,97
			0	1,01

Das verwendete  $\text{MnF}_2$  war ein KAHLBAUM'sches Präparat. Es wurde im HF-Strom getrocknet und analysiert. Gefunden: 58,6% Mn als  $\text{MnSO}_4$  bestimmt, während die Formel  $\text{MnF}_2$  59,1% Mn verlangt. Das  $\text{MnF}_2$  war bei allen Versuchstemperaturen fest und wurde ohne Zwischenstufe zu festem metallischem Mn reduziert. Analyse des metallischen Bodenkörpers ergab 98,9% Mn. Von der HF-Seite wurde Mn angegriffen. Eine quantitative Messung hätte voraussichtlich die Gleichgewichtseinstellung auch von der HF-Seite ergeben.

c) Berechnung der Gleichgewichtsdrucke des Fluors aus den gefundenen Gleichgewichtsdaten.

α) Das Gleichgewicht  $2\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{F}_2$ .

Wenn wir nun aus den gemessenen Reduktionsgleichgewichten der Metallfluoride die Fluortensionen der einzelnen Metalle berechnen wollen, so müssen wir das Dissoziationsgleichgewicht des Fluorwasserstoffs in seine Elemente für die verschiedenen Temperaturen kennen. Messungen dieses Gleichgewichtes liegen vor von R. A. MORGEN und

J. H. HILDEBRAND.<sup>1)</sup> Die beiden amerikanischen Autoren haben in einem Platintiegel, der durch einen elektrischen Ofen geheizt war, saures Kaliumfluorid geschmolzen, dann einige Minuten elektrolysiert, wobei der Platintiegel als Kathode und ein Iridiumstab als Anode diente und nach Abstellung der elektrolysierenden Stromquelle die EMK. zwischen den Elektroden gemessen. Da nach ihren Annahmen die beiden Elektroden sich mit  $H_2$  und  $F_2$  von 1 Atm. Druck beladen und die EMK. bestimmen und da sie auch weiter die Dampfspannung von HF bei den Versuchstemperaturen über der  $KHF_2$ -Schmelze gemessen haben, so sind alle Daten für die Berechnung der freien Bildungsenergie von HF aus den Elementen gegeben.

MORGEN und HILDEBRAND fanden so, daß bei der Bildung von 1 Mol HF von 1 Atm. aus  $\frac{1}{2}$  Mol  $H_2$  und  $\frac{1}{2}$  Mol  $F_2$  von 1 Atm. bei  $T = 520$  die Arbeit von 31300 cal gewonnen werden kann, bzw. die freie Energie des Systems um 31300 cal abnimmt. Sie fanden ferner, daß diese Zahlen bei  $T = 496$  zu 31800 cal und  $T = 545$  zu 31000 cal werden. Der Absolutwert der experimentell gefundenen Zahlen nimmt also mit steigender Temperatur ab.

Den Temperaturkoeffizienten der maximal gewinnbaren Arbeit bzw. der freien Energie der Fluorwasserstoffspaltung kann man auch theoretisch ermitteln. Es gilt zunächst die Gleichung für die HF-Bildung

$$A = U + T(2S_{HF} - S_{H_2} - S_{F_2}),$$

wo  $A$  die maximal bei der isothermen und reversiblen Bildung von 2 Mol HF von 1 Atm. aus 1 Mol  $H_2$  und  $F_2$  von 1 Atm. zu gewinnende Arbeit ist (nach außen gegebene Arbeit positiv gezählt),  $U$  bedeutet die Wärmetönung (nach außen gegebene Wärme positiv gezählt) und die  $S$ -Größen sind die Entropien der Reaktionsteilnehmer bei 1 Atm. Druck und der Versuchstemperatur.<sup>2)</sup> Aus der bekannten HELMHOLTZ-GIBBS'schen Gleichung für eine isotherme und reversible Reaktion unter konstantem Druck

$$A - U = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p$$

folgt dann bekanntlich  $\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = 2S_{HF} - S_{H_2} - S_{F_2}$ .

<sup>1)</sup> R. A. MORGEN u. J. H. HILDEBRAND, The free energy of hydrogenfluoride, *Journ. Am. Chem. Soc.* 48 I (1926), 911—918.

<sup>2)</sup> Die obige Gleichung für  $A$  folgt aus  $A = U - q$ , wo  $q$  die latente Wärme der isothermen und reversiblen Reaktion ist (nach außen gegebene Wärme positiv gezählt). Nun gilt weiter  $\frac{q}{T} = -(S_{2HF} - S_{H_2} - S_{F_2})$ , woraus die Gleichung für  $A$  folgt.



Nun ist die Entropie  $S$  von 1 Mol eines idealen Gases

$$S = C_p \ln T - R \cdot \ln p + S_{T=1, p=1},$$

wo  $C_p$  die Molekularwärme beim konstanten Druck  $p$  ist und  $S_{T=1, p=1}$  eine Konstante bedeutet. Da wir für die zweiatomigen Gase HF,  $H_2$ ,  $F_2$  die Größe  $C_p$  genügend genau zu  $\frac{7}{2} R$  ansetzen können, so folgt, daß die Differenz  $2S_{HF} - S_{H_2} - S_{F_2}$  für irgend ein  $T$  und  $p$ , das bei allen 3 Gasen gleich ist, eine konstante Größe ergeben muß. Wir können diese Differenz auch ermitteln, wenn wir die Entropien der Reaktionsteilnehmer bei  $25^\circ \text{C}$ , d. h.  $T = 298$  und 1 Atm. Druck heranziehen. Nun sind die Entropien von  $F_2$  und HF noch nicht gemessen, wohl aber die von  $H_2$ , welche G. N. LEWIS und G. E. GIBSON<sup>1)</sup> zu  $31,8 \text{ cal}/T$  für 1 Mol bei  $T = 298$  und 1 Atm. angeben und dann G. N. LEWIS, G. E. GIBSON und W. M. LATIMER<sup>2)</sup> zu  $29,44$  revidierten. Nun hat W. M. LATIMER<sup>3)</sup> eine ziemlich gut stimmende empirische Formel für die Entropien für 1 Mol zweiatomiger Gase bei 1 Atm. Druck und  $T = 298$  aufgestellt, welche lautet

$$S = \frac{1}{2} R \ln M^3 \cdot A_1 \cdot A_2 + 30,22,$$

wo  $M$  das Molekulargewicht des Gases und  $A_1, A_2$  die Atomgewichte der beiden Komponenten des zweiatomigen Gases sind.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> G. N. LEWIS und G. E. GIBSON, *Journ. Am. Chem. Soc.* **39** (1927), 2581.

<sup>2)</sup> G. N. LEWIS, G. E. GIBSON und W. M. LATIMER, *Journ. Am. Chem. Soc.* **44** (1922), 1016.

<sup>3)</sup> W. M. LATIMER, *Journ. Am. Chem. Soc.* **43** (1921), 824.

<sup>4)</sup> Nach der statistischen Mechanik (vgl. z. B. JELLINEK, *Lehrb. d. phys. Chem.*, 2. Aufl., Bd. 2, S. 354, Gl. 154) ist die Entropie für 1 Mol eines idealen zweiatomigen Gases, welches nur Translation und Rotation zeigt, gegeben durch

$$S = \frac{7}{2} R \ln T - R \ln p + R \ln \left[ \left( \frac{R' \cdot 2^{3/2} \cdot e^{5/2} \cdot \pi^{7/2} \cdot k^{5/2}}{h^5 \cdot N_{av}^{3/2}} \right) M^{3/2} J \right].$$

Hier bedeutet  $R'$  die Gaskonstante für 1 Mol und  $\text{cm}^3\text{-Atm.}$ ,  $k$  die Gaskonstante für ein einzelnes Molekül,  $h$  die bekannte Konstante der Quantentheorie,  $N_{av}$  die Molekülzahl in 1 Mol eines Gases,  $M$  das Molekulargewicht in Gramm und  $J$  das Trägheitsmoment eines einzelnen Moleküls um eine zur Molekülachse senkrechte Rotationsachse. Da für das zweiatomige Gas nur die Größen  $M$  und  $J$  charakteristisch sind, so bedeutet die Formel von LATIMER für

$$T = 298^\circ \text{ und } p = 1 \text{ Atm.: } S = 30,22 + R \ln [M^{3/2} \cdot (A_1 \cdot A_2)^{1/2}]$$

die Hypothese:  $J = \text{Konstans} \cdot (A_1 \cdot A_2)^{1/2}$ .

Nun ist aber nach den Gesetzen der Mechanik [vgl. JELLINEK, l. c. S. 349

(Gl. 145)]  $J = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} d^2$ , wo  $m_1$  und  $m_2$  die Massen der Atome des Moleküls

Aus dieser Formel ergibt sich  $S_{\text{HF}}$  zu 42,07,  $S_{\text{F}_2}$  zu 47,02 und  $S_{\text{H}_2}$  zu 32,30. Wenn auch dieser Wert  $S_{\text{H}_2}$  mit dem von LEWIS, GIBSON und LATIMER revidierten von 29,44 nicht so gut stimmt, als mit den früher von LEWIS und GIBSON gegebenen von 31,8, ist es doch zweckmäßig, mit  $S_{\text{H}_2} = 32,30$  zu rechnen, wenn man die Entropiewerte von HF und  $\text{F}_2$  der empirischen Formel von LATIMER entnimmt. Es wird also dann:

$$2S_{\text{HF}} - S_{\text{H}_2} - S_{\text{F}_2} = 2 \cdot 42,07 - 32,30 - 47,02 = 4,82.$$

Aus der Gleichung

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = 2S_{\text{HF}} - S_{\text{H}_2} - S_{\text{F}_2} = 4,82$$

folgt also, daß bei der Bildung von 2 Mol HF aus den Elementen gleichen Drucks pro  $1^\circ$  Temperaturerhöhung 4,82 cal mehr an Arbeit gewonnen werden kann. Der absolute Wert von  $A$  steigt also mit der Temperatur an. Dies steht also in Widerspruch mit dem experimentellen Befund von MORGEN und HILDEBRAND, die ihren experimentell gefundenen Temperaturkoeffizienten von  $A$  durch Verwechslung eines Vorzeichens in Übereinstimmung mit der von ihnen, wie oben geschildert, berechneten Entropiedifferenz der Reaktions Teilnehmer glauben.

MORGEN und HILDEBRAND berechnen dann mit dem, mit einem falschen Vorzeichen versehenen Temperaturkoeffizienten die Größe  $A$  für  $T = 298$ . Diese falsch berechnete Größe von  $A = 31800$  cal pro Mol HF vergleichen sie dann mit der aus der Gleichung

$$A = U + T(S_{\text{HF}} - \frac{1}{2}S_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}S_{\text{F}_2})$$

folgenden Größe von  $A$ , wobei sie die von BERTHELOT und MOISSAN<sup>1)</sup> bei Zimmertemperatur gemessene Wärmetönung, die wegen der bei Zimmertemperatur eintretenden Polymerisation von HF zu  $(\text{HF})_n$

sind und  $d$  den Durchmesser des Moleküls bedeutet. Es wird dann durch Gleichsetzung beider Ausdrücke für  $J$ :

$$\text{konst. } (A_1 \cdot A_2)^{1/2} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} d^2 = \frac{\frac{A_1}{N_{av}} \cdot \frac{A_2}{N_{av}}}{\frac{M}{N_{av}}} d^2 = \frac{A_1 \cdot A_2}{N_{av} M} d^2$$

oder

$$d^2 = \text{konst.}' \frac{M}{\sqrt{A_1 A_2}} = \text{konst.}' \frac{A_1 + A_2}{\sqrt{A_1 A_2}}.$$

Die empirische Formel von LATIMER bedeutet also eine bestimmte Hypothese über die Abhängigkeit des Moleküldurchmessers von den Massen der das Molekül bildenden Atome.

<sup>1)</sup> M. BERTHELOT und H. MOISSAN, *Ann. chim. phys.* (6) 23 (1891), 572.



korrigiert wird, pro 1 Mol HF zu 32900 cal annehmen. Dies ergibt dann  $A = 32900 + 298 \cdot 2,41 = 33600$  cal.

Sie finden so eine genügende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Nun hat sich aber herausgestellt, daß die von BERTHELOT und MOISSAN gemessene Wärmetönung der Fluorwasserstoffbildung sehr falsch ist. H. v. WARTENBERG und O. FITZNER<sup>1)</sup> haben die bei der Synthese von gasförmigem  $H_2$  und  $F_2$  zu gasförmigem HF auftretende Wärmetönung bei Zimmertemperatur direkt calorimetrisch gemessen und zu 63000 cal pro 1 Mol HF gefunden (hierbei ist um die Polymerisation von HF korrigiert). v. WARTENBERG und FITZNER haben auch noch auf einem zweiten unabhängigen Weg, über die Reaktion  $2NaCl + F_2 \rightarrow 2NaF + Cl_2$  und anschließende Prozesse die Bildungswärmen von 1 Mol HF in sehr guter Übereinstimmung zu 65000 cal gefunden, so daß als Mittelwert auf beiden Wegen der Betrag von 64000 cal resultiert.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß der experimentelle Befund WARTENBERG's mit dem der amerikanischen Forscher unvereinbar ist. Aus der Gleichung

$$A = U + T(2S_{HF} - S_{H_2} - S_{F_2})$$

folgt für  $T = 520^\circ$ , d.h. der Temperatur, für welche MORGEN und HILDEBRAND den sichersten  $A$ -Wert zu 62600 cal pro 2 Mol HF bestimmt haben, die Gleichung

$$62600 = 128000 + 520 \cdot \Delta S.$$

Die Wärmetönung der HF-Bildung kann genügend genau als temperaturunabhängig angesehen werden, da die Differenz

$$2C_{p, HF} - C_{p, H_2} - C_{p, F_2}$$

als die Differenz von idealen, zweiatomigen Gasen ohne Atomschwingungen genügend genau  $= 0$  ist. Aus der obigen Gleichung folgt für die Differenz der Entropien  $\Delta S$  der Wert  $-125,8$ , während wir oben  $+4,82$  aus theoretischen Erwägungen hergeleitet haben. Wir werden weiter unten sehen, daß auch nach den chemischen Konstanten der Reaktionsteilnehmer bei der HCl-, HBr- und HI-Bildung ein solcher Zahlenwert von  $-125,8$  ganz unwahrscheinlich ist.

Nun sind einerseits die calorimetrischen Messungen von v. WARTENBERG und FITZNER, die auf zwei unabhängigen Wegen erfolgten,

<sup>1)</sup> H. v. WARTENBERG und O. FITZNER, Zur Thermochemie des Fluors, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 151 (1926), 313—325. Vgl. auch H. v. WARTENBERG, l. c. 151 (1926), 326—330.

völlig klar durchschaubar, während andererseits dasselbe von den Messungen der EMK. der amerikanischen Forscher nicht gesagt werden kann. Es ist nicht ohne weiteres klar, zu welchem Vorgang die gemessene EMK. gehört. Vielleicht sind die EMK. der Kette viel zu klein ausgefallen, weil der herauselektrolysierte  $H_2$  und  $F_2$  sich wieder weitgehend zu HF vereinigten, vielleicht spielen Spuren von Feuchtigkeit (Wasserzersetzung und dgl.) eine Rolle. Jedenfalls können wir die Daten der amerikanischen Forscher als Basis für die Berechnung der Fluortensionen nicht heranziehen.

Um den Ausdruck für das Dissoziationsgleichgewicht des HF zu finden, werden wir vielmehr von der Gleichung

$$A = U + T(2S_{HF} - S_{H_2} - S_{F_2})$$

ausgehen und diese Gleichung für die maximal gewinnbare Arbeit der HF-Bildung bei 1 Atm. Druck aller Reaktionsteilnehmer zu Anfang und Ende der Reaktion für 2 Mol HF setzen

$$A = R T \ln K_p = R T \ln \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2} \cdot p_{F_2}},$$

wo  $K_p$  die Konstante des Massenwirkungsgesetzes und die  $p$ -Größen die Gleichgewichtspartialdrucke sind. Für  $U$  können wir genügend genau als temperaturunabhängige Größe den Wert von v. WARTENBERG und FITZNER, d. i. 128000 cal pro 2 Mol HF setzen, und für  $\Delta S$  nehmen wir den oben angegebenen Wert von +4,82 pro 2 Mol HF. Wir bekommen somit als Gleichung für die HF-Dissoziation:

$$\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2} \cdot p_{F_2}} = \frac{128000}{4,57 T} + \frac{4,82}{4,57} = \frac{28000}{T} + 1,05.$$

Aus der Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = - \frac{Q_p}{R T^2}$$

folgt bei temperaturunabhängiger Wärmetönung:

$$\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2} \cdot p_{F_2}} = \frac{Q_p}{4,57 T} + \text{Const.} = \frac{28000}{T} + \text{Const.}$$

Die Integrationskonstante ist aber nach dem NERNST'schen Theorem nichts anderes als die Differenz der doppelten chemischen Konstanten von HF und der chemischen Konstanten von  $H_2$  und  $F_2$ . Es gilt somit

$$\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2} \cdot p_{F_2}} = \frac{28000}{T} + (2C_{HF} - C_{H_2} - C_{F_2}).$$



Es ist dann natürlich auch Gleichheit der Größen:

$$2C_{\text{HF}} - C_{\text{H}_2} - C_{\text{F}_2} \quad \text{und} \quad \frac{2S_{\text{HF}} - S_{\text{H}_2} - S_{\text{F}_2}}{4,57}$$

vorhanden.<sup>1)</sup>

Wir wollen nun noch die Integrationskonstanten der HCl-, HBr- und HF-Bildung aus den chemischen Konstanten der Reaktions- teilnehmer berechnen, um sie mit der oben gewonnenen der HF- Bildung (+1,05) zu vergleichen. Hierfür benutzen wir die folgenden Werte<sup>2)</sup>

Tabelle 14.

Stoff	wahre chem. Konstante	Stoff	wahre chem. Konstante
Cl <sub>2</sub>	+ 1,73	HBr	+ 0,53 ± 0,07
Br <sub>2</sub>	+ 2,54	HJ	+ 0,90 ± 0,15
J <sub>2</sub>	+ 3,44	H <sub>2</sub>	- 3,60
HCl	- 0,26 ± 0,04		

Die chemische Konstante des Chlors ist folgendermaßen ge- bildet. Aus dem Verdampfungsgleichgewicht des Chlors finden EUCKEN, KARWAT und FRIED<sup>3)</sup> den Wert + 1,51; aus den EMK. der AgCl-, HgCl- und PbCl<sub>2</sub>-Dissoziation in die Elemente berechnet A. EUCKEN<sup>4)</sup> den Wert + 1,86, K. WOHL<sup>5)</sup> den Wert 1,96; aus den Reduktionsgleichgewichten von AgCl und PbCl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> berechnet JELLINEK<sup>6)</sup> den Wert + 1,99. Das Mittel der Konstanten aus den chemischen Daten ist 1,94; das Mittel aus 1,94 und 1,51 ist 1,73, was oben genommen wurde. Beim Brom finden SUHRMANN und

<sup>1)</sup> In der Tat ist nach JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chem. 2. Aufl. Bd. 2 S. 493, Gl. 354 d, die chemische Konstante eines Stoffes:

$$C = \frac{\frac{S_{T=1, p=1} - C_p}{R} - \ln(1,014 \cdot 10^6)}{2,303},$$

wobei  $S_{T=1, p=1}$  die Konstante der Entropiegleichung des idealen Gases ( $S = C_p \ln T - R \ln p + S_{T=1, p=1}$ ) ist. Es wird dann:

$$\begin{aligned} 2C_{\text{HF}} - C_{\text{H}_2} - C_{\text{F}_2} \\ = \frac{2S_{T=1, p=1, \text{HF}} - S_{T=1, p=1, \text{H}_2} - S_{T=1, p=1, \text{F}_2}}{4,57} = \frac{4,82}{4,57} = 1,05. \end{aligned}$$

<sup>2)</sup> Vgl. F. SIMON in GEIGER-SCHEEL, Handb. d. Physik 10, S. 386 u. 387 oder JELLINEK, Lehrb. d. physikal. Chem. 2. Aufl. 2, S. 509 u. 492.

<sup>3)</sup> A. EUCKEN, E. KARWAT und F. FRIED, Z. Phys. 29 (1924), 1.

<sup>4)</sup> A. EUCKEN und F. FRIED, Z. Phys. 29 (1924), 36.

<sup>5)</sup> K. WOHL, Z. phys. Chem. 110 (1924), 166.

<sup>6)</sup> K. JELLINEK, Z. phys. Chem. 119 (1926), 161.

v. LÜDE<sup>1)</sup> aus der Verdampfung des Broms den Wert 2,55, JELLINEK<sup>2)</sup> aus den Reduktionsgleichgewichten von  $\text{PbBr}_2$  den Wert 2,75 und als Mittel der EMK. der  $\text{PbBr}_2$ -Dissoziation in die Elemente, für das Reduktions- und Verdampfungsgleichgewicht findet JELLINEK den Wert 2,53, so daß der Mittelwert 2,54 resultiert. Die übrigen Werte der chemischen Konstanten sind aus Verdampfungsgleichgewichten ermittelt (betreffs  $\text{H}_2$  vgl. Anm.<sup>3)</sup>). Es ergeben sich dann die gesuchten Integrationskonstanten

für die HCl-Bildung:

$$2C_{\text{HCl}} - C_{\text{H}_2} - C_{\text{Cl}_2} = -0,52 + 3,60 - 1,73 = +1,35,$$

für die HBr-Bildung:

$$2C_{\text{HBr}} - C_{\text{H}_2} - C_{\text{Br}_2} = 1,06 + 3,60 - 2,54 = +2,12,$$

für die HJ-Bildung:

$$2C_{\text{HJ}} - C_{\text{H}_2} - C_{\text{J}_2} = 1,80 + 3,60 - 3,44 = +1,96.$$

Es ist auffallend, daß die Integrationskonstante der HBr-Bildung sich nicht zwischen die der HJ- und HCl-Bildung eingliedert. Rechnet man mit dem von JELLINEK aus dem Reduktionsgleichgewicht gefundenen Wert von  $J_{\text{Br}_2} = 2,71$ , so wird die Integrationskonstante der HBr-Bildung

$$2C_{\text{HBr}} - C_{\text{H}_2} - C_{\text{Br}_2} = 1,06 + 3,60 - 2,71 = +1,95,$$

d.h. identisch mit der der HJ-Bildung. Wir wollen diesen wahrscheinlicheren Wert für HBr nehmen. Beim Übergang von HBr zu HCl sinkt die Integrationskonstante dann um den Betrag 0,60 und nehmen wir das gleiche Sinken von HCl bis HF an, so würde die Integrationskonstante der HF-Bildung +0,75, während die Regel von LATIMER den Wert +1,05 ergab.

Mittels der nur aus den beiden ersten Hauptsätzen der Thermodynamik folgenden Gleichung

$$\log K_p = \int \frac{Q_p}{R T^2} dT + \text{Const.}$$

<sup>1)</sup> R. SUHRMANN u. K. v. LÜDE, *Z. Phys.* 29 (1924), 71.

<sup>2)</sup> K. JELLINEK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 16.

<sup>3)</sup> Die chemische Konstante eines einatomigen Gases berechnet sich nach der statistischen Mechanik, vgl. JELLINEK, l. c. S. 491, Gl. 356, zu  $C = -1,587 + 1,5 \cdot \log M$ , wo  $M$  das Molekulargewicht ist; das gibt für  $\text{H}_2$  bei tiefsten Temperaturen, wo keine Rotation vorhanden ist, den Wert -1,13, während experimentell -1,11 gefunden wurde. Für höhere Temperaturen, wo Rotation vorhanden ist, gilt die Gleichung  $C = -1,587 + 1,5 \cdot \log M + 38,40 + \log J$  (vgl. K. JELLINEK, l. c., S. 509, Gl. 375), wo  $J$  das Trägheitsmoment des Moleküls ist. Aus dem Mittelwert von  $J$  aus thermischen und optischen Bestimmungen für  $\text{H}_2$ , nämlich  $\log J = -40,9$  (vgl. JELLINEK, l. c., Tab. 76, S. 511) folgt dann

$$C_{\text{H}_2} = -1,11 + 38,40 - 40,9 = -3,60.$$



finden EUCKEN und FRIED<sup>1)</sup> unter Verwendung der besten Werte für die Wärmetönung, die Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer und ihre Gleichgewichte die folgenden Zahlen für die Integrationskonstanten der Halogenwasserstoffbildung:

HCl . . . . .	1,13 ± 0,20
HBr . . . . .	1,25 ± 0,45
HJ . . . . .	1,51 ± 0,12.

Die Unstimmigkeit zwischen der empirisch ermittelten Integrationskonstanten und der aus den chemischen Konstanten folgenden ist bei HBr wieder auffallend. Nimmt man an, daß beim Übergang von einem Halogenwasserstoff zum anderen die Integrationskonstante um  $\frac{1,51 - 1,13}{2} = 0,19$  sinkt, so würde sie für HF = 0,96 sein, also nur wenig von der aus der Regel von LATIMER folgenden abweichen.

Zunächst wollen wir mit dem aus der empirischen Regel von LATIMER folgenden Wert von +1,05 für die HF-Bildung weiterrechnen und die anderen Werte erst später heranziehen. Jedenfalls ist der Wert der Integrationskonstanten der Halogenwasserstoffbildung in allen vier Fällen positiv. Der aus den Daten von MORGEN und HILDEBRAND bei Kombination mit der von v. WARTENBERG gemessenen Wärmetönung folgende Wert der Integrationskonstanten für die HF-Bildung  $\frac{-125,8}{4,07} = -27,52$  erscheint im höchsten Grade unwahrscheinlich.

#### β) Berechnung der Fluortensionen und Bildungswärmen der Metallfluoride.

Die Berechnung der Fluortensionen der Metallfluoride geschieht nun folgendermaßen. Wir bilden für jedes Metallfluorid den Ausdruck  $\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}}$ , wobei die Partialdrucke der Gleichgewichtsmischung aus der Gasphase in Atm. einzusetzen sind. Subtrahieren wir von dem für dieselbe Temperatur berechneten Ausdruck der HF-Dissoziation  $\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{F}_2}} = \frac{28000}{T} + 1,05$  den Wert  $\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}}$  des Reduktionsgleichgewichtes, so erhalten wir  $-\log p_{\text{F}_2}$ , wo auch die Fluortension  $p_{\text{F}_2}$  in Atm. gemessen ist.

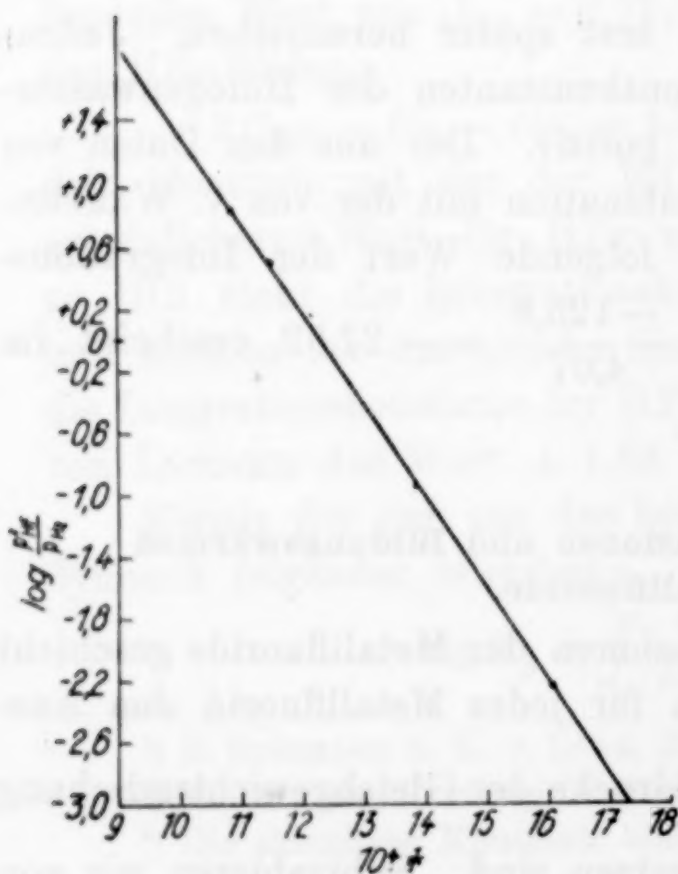
<sup>1)</sup> A. EUCKEN u. F. FRIED, *Z. Phys.* 29 (1924), 36.

Für  $\text{AgF}$  können wir leider die Fluortension nicht angeben, da uns zwar der Gleichgewichtsdruck  $p_{\text{HF}}$  zu sehr nahe 1 Atm., nicht aber  $p_{\text{H}_2}$  bekannt ist.

Bei Berechnung der Fluortensionen des  $\text{PbF}_2$ , welches w. u. als einziges von allen Metallfluoriden<sup>1)</sup> zur Berechnung der chemischen Konstanten des Fluors herangezogen werden kann, wurden zunächst aus den Daten von Tabelle 3 die Werte von  $\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}}$  ermittelt. Es ergibt sich so Tabelle 15.

Tabelle 15.

$T$	$\frac{1}{T}$	$\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}}$	$T$	$\frac{1}{T}$	$\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}}$
623	0,001605	-2,253	823	0,001215	+0,176
673	0,001486	-1,720	873	0,001146	+0,490
723	0,001383	-0,437	923	0,001083	+0,843

Fig. 3 ( $\text{PbF}_2$ ).

Sodann wurden in Fig. 3 gegen die Abszissen  $10^4 \cdot \frac{1}{T}$  die  $\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}}$  als Ordinaten aufgetragen und eine ausgleichende gerade Linie durch die 6 Punkte hindurchgelegt. 4 Punkte liegen völlig auf dieser geraden Linie, einer weicht nach unten, einer nach oben ab. Würde bei  $T = 673$  im Gleichgewicht statt 12,9 Vol.-% HF der Wert 15,0 Vol.-% HF beobachtet sein, so würde dieser Punkt ebenfalls auf der geraden Linie liegen. Bei  $T = 823$  hätte 65,0 Vol.-% HF statt 68,6 Vol.-%

beobachtet werden müssen, um Koinzidenz mit der Geraden zu erreichen.

<sup>1)</sup> Bei allen anderen Metallfluoriden fehlen die thermischen Daten, s. w. u., bzw. sind sie auch nicht durch Analogie genügend genau erschließbar.



Aus den Werten der ausgeglichenen Kurve  $\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}}$  (Fig. 3) wurden dann für  $T = 623, 773$  und  $873$  die Fluortensionen von  $\text{PbF}_2$  berechnet (Tabelle 16), und die gerade Linie  $\log p_{\text{F}_2}$  gegen  $1/T$  gezeichnet (Fig. 4).

Tabelle 16.

$T$	$\frac{1}{T}$	$\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{F}_2}}$	$\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}}$	$\log p_{\text{F}_2}$	Bodenkörper
623	0,001605	46,00	-2,25	-48,25	$\text{PbF}_2$ fest, Pb flüssig
773	0,001383	39,79	-0,94	-40,73	" " " "
873	0,001146	33,12	+0,49	-32,63	" " " "

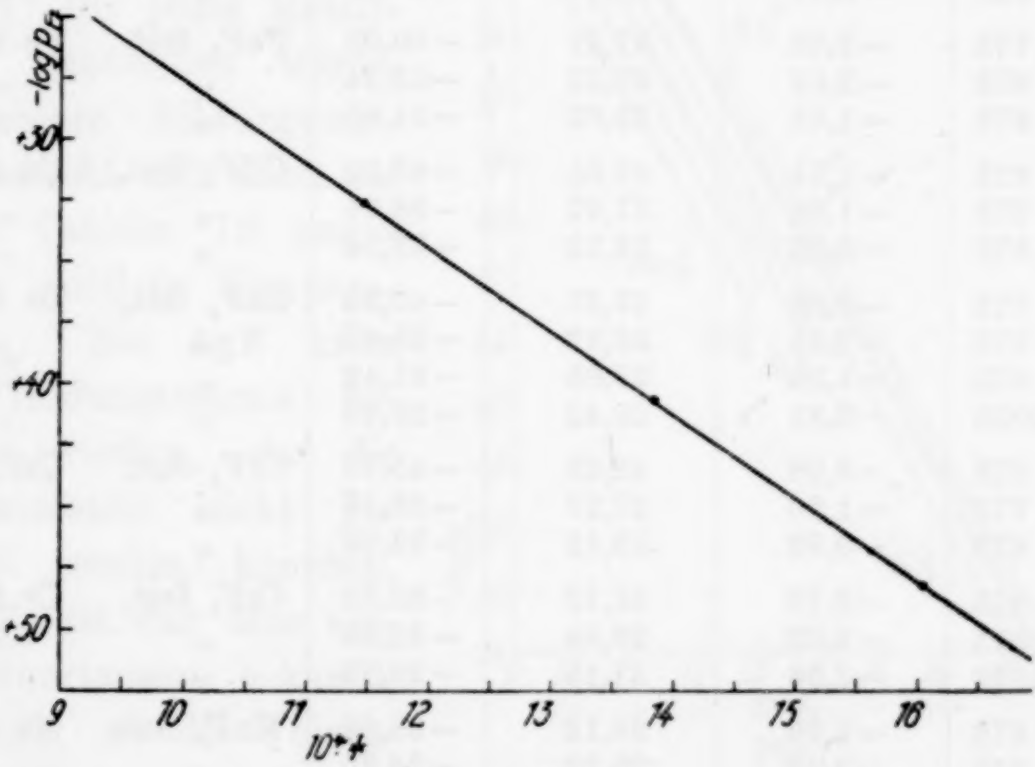


Fig. 4 ( $\text{PbF}_2$ ).

Da die Fluortensionen des  $\text{PbF}_2$  bei  $T = 623$  nur so gering sind, daß erst in einer Quadrillion Litern der Gasphase 1 Mol  $\text{F}_2$  enthalten ist, so ist es klar, daß diese Tensionen nur thermodynamische Rechenwerte sind, die aber gleichwohl brauchbare Werte für viele Überlegungen (z. B. Gleichgewichte, chemische Konstanten usw.) liefern.

Die Fluortensionen der übrigen gemessenen Metallfluoride sind in Tabelle 17 berechnet, bzw. die  $\log p_{\text{F}_2}$  gegen  $1/T$  zusammen mit denen von  $\text{PbF}_2$  in Fig. 5 aufgetragen.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Um Fig. 5 nicht zu unübersichtlich zu machen, wurden die Kurven für  $\text{CdF}_2$  und  $\text{CrF}_3$  fortgelassen; sie liegen zwischen den Kurven von  $\text{FeF}_3$  und von  $\text{FeF}_2$  und laufen ihnen parallel.

Tabelle 17.

Stoff	T	$\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}}$	$\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{F}_2}}$	$\log p_{\text{F}_2}$	Bodenkörper	
NiF <sub>2</sub>	573	-2,48	49,92	-52,40	NiF <sub>2</sub> fest,	Ni fest
	673	-0,86	42,65	-43,51	"	"
	723	-0,26	39,78	-40,04	"	"
	773	+0,32	37,27	-36,96	"	"
CoF <sub>2</sub>	573	-3,53	49,92	-53,45	CoF <sub>2</sub> fest,	Co fest
	673	-1,96	42,65	-44,61	"	"
	773	-0,77	37,27	-38,03	"	"
	873	+0,44	33,12	-32,68	"	"
FeF <sub>3</sub>	623	-3,06	45,99	-49,05	FeF <sub>3</sub> fest,	FeF <sub>2</sub> fest
zu	723	-1,71	39,78	-41,91	"	"
FeF <sub>2</sub>	823	-0,52	35,07	-35,59	"	"
FeF <sub>2</sub>	773	-2,78	37,27	-40,05	FeF <sub>2</sub> fest,	Fe fest
	873	-2,02	33,12	-35,14	"	"
	973	-1,23	29,83	-31,06	"	"
CdF <sub>2</sub>	673	-2,74	42,65	-45,39	CdF <sub>2</sub> fest,	Cd flüssig
	773	-1,37	37,27	-38,64	"	"
	873	-0,22	33,12	-33,34	"	"
ZnF <sub>2</sub>	773	-3,03	37,27	-40,30	ZnF <sub>2</sub> fest,	Zn flüssig
	873	-2,35	33,12	-35,47	"	"
	973	-1,29	29,83	-31,12	"	"
	1023	-0,81	28,42	-29,23	"	"
CrF <sub>3</sub>	673	-3,08	42,65	-45,73	CrF <sub>3</sub> fest,	CrF <sub>2</sub> fest
zu	773	-1,90	37,27	-39,17	"	"
CrF <sub>2</sub>	873	-0,92	33,12	-34,04	"	"
CrF <sub>2</sub>	873	-3,70	33,12	-36,82	CrF <sub>2</sub> fest,	Cr fest
	973	-3,02	29,83	-32,85	"	"
	1073	-2,56	27,15	-29,70	"	"
MnF <sub>2</sub>	873	-4,96	33,12	-38,08	MnF <sub>2</sub> fest,	Mn fest
	975	-4,43	29,83	-34,26	"	"
	1073	-3,99	27,15	-31,14	"	"

Wie man aus Fig. 5 erkennt, erhält man in allen Fällen gerade Linien, von denen die meisten einander parallel laufen, nur die von ZnF<sub>2</sub> verläuft steiler als die übrigen. Nach abnehmender Stärke der Fluortensionen geordnet folgen aufeinander: AgF, CuF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, FeF<sub>3</sub>, CdF<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>, FeF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, CrF<sub>2</sub> und MnF<sub>2</sub>. Es hat also FeF<sub>3</sub> eine stärkere Fluortension als FeF<sub>2</sub> und ebenso CrF<sub>3</sub> eine stärkere als CrF<sub>2</sub>.

Eine Kontrolle der Fluortensionen der Metallfluoride durch Vergleich mit EMK. von Schmelzketten, bei denen in geschmolzene Metallfluoride eine Metallelektrode und eine Fluorelektrode tauchen, läßt sich leider nicht durchführen, da solche Messungen zum Unterschied von den anderen Halogenen nicht vorliegen. Wäßrige Ketten könnten in diesem Fall keine Verwendung finden, da Fluor bekanntlich Wasser zersetzt.



Wohl aber können wir wenigstens zur ungefähren Kontrolle der Fluortensionen die calorimetrisch direkt oder indirekt gemessenen Bildungswärmen der Metallfluoride heranziehen und sie mit den aus den Fluortensionen berechneten vergleichen.

In Tabelle 18 sind nach der Formel

$$\log p'_{F_2} - \log p''_{F_2} = - \frac{Q}{4,57} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right)$$

die Bildungswärmen der Metallfluoride berechnet, wobei die höchste beobachtete Temperatur  $T'$  und die tiefste beobachtete Temperatur  $T''$  für jedes Metallfluorid genommen wurde. Die molare Bildungswärme  $Q$  bezieht sich dann auf die in Tabelle 18 angegebene mittlere Temperatur  $T_m$ . Bei  $AgF$  kann keine Bildungswärme berechnet werden, da die Fluortensionen nicht gemessen werden konnten, bei  $CuF_2$  ist nur eine einzige Fluortension bekannt, bei  $MnF_2$ , wo die Volum-

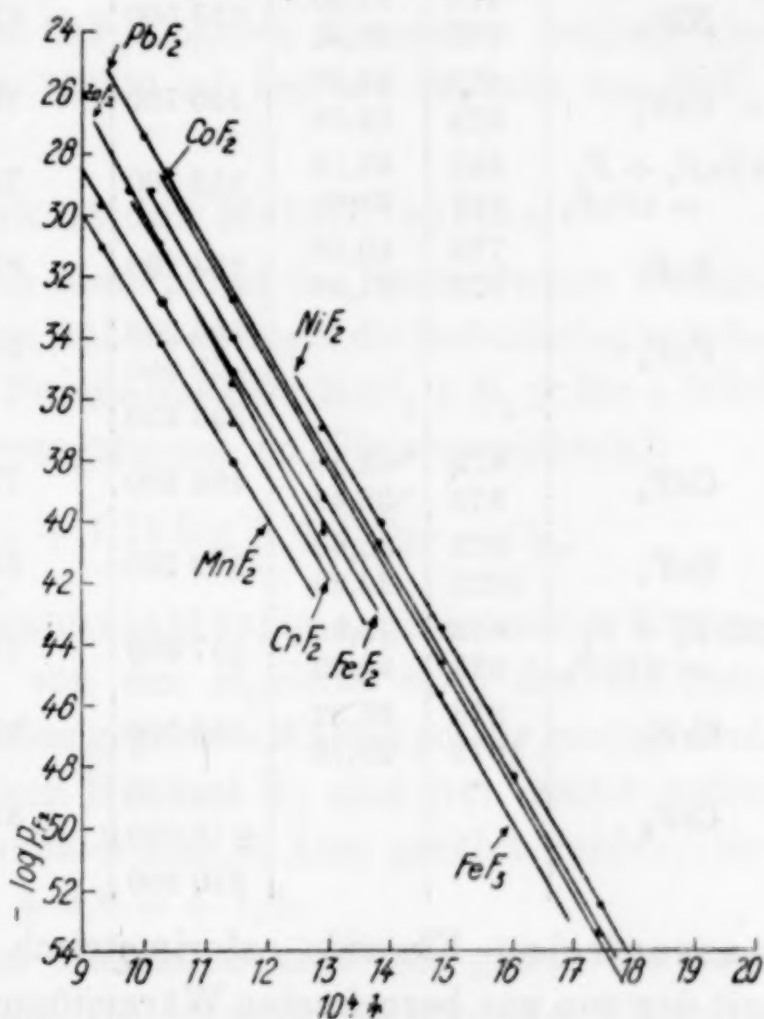


Fig. 5.

prozent. HF im Reduktionsgleichgewicht unter 1 liegen, machen kleine Fehler in den Volumprozent. HF in  $Q$  sehr viel aus, so daß die Berechnung unterblieb.

In Tabelle 18 sind weiter die Wärmetönungen verzeichnet, welche aus calorimetrischen Daten mit der von v. WARTENBERG und O. FITZNER<sup>1)</sup> neu bestimmten Bildungswärme von 1 Mol gasförmigem HF zu 64000 cal und 1 Mol gelöstem HF zu 75600 cal von v. WARTENBERG neu berechnet sind. Nur bei  $PbF_2$  ist die Bildungswärme des

<sup>1)</sup> H. v. WARTENBERG u. O. FITZNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 151 (1926), 313; H. v. WARTENBERG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 151 (1926), 326. In der letzten Abhandlung sind durch ein rechnerisches Versehen die Bildungswärmen von  $CrF_3$ ,  $FeF_3$  und  $CuF_2$  unrichtig angegeben.

Es soll nicht heißen:

$Cr + \frac{3}{2}F_2 + aq = CrF_3 aq + 171,3 + a$ , sondern  $Cr + \frac{3}{2}F_2 + aq = CrF_3 aq + 283,3 + a$   
 ferner nicht:  $Fe + \frac{3}{2}F_2 = FeF_3 aq + 253,1$ , sondern  $Fe + \frac{3}{2}F_2 = FeF_3 aq + 243,1$   
 und endlich nicht:  $Cu + Fe_2 = CuF_2 aq + 129,8$ , sondern  $Cu + F_2 = CuF_2 aq + 140,4$

Tabelle 18.

Stoff	$T$	$-\log p_{F_2}$	$Q$ pro Mol in Cal	$T_m$ mittlere Temperatur	$Q$ pro Mol, calorimetr. für $T = 298$ ermittelt cal
$PbF_2$	623 873	48,25 32,63	155 600	748	156 000 ( $PbF_2$ wasserfrei)
$NiF_2$	573 773	52,50 36,96	157 500	673	171 400 ( $NiF_2$ aq)
$CoF_2$	573 873	53,70 32,68	160 700	723	172 800 ( $CoF_2$ aq)
$2FeF_2 + F_2$ $= 2FeF_3$	623 823	49,15 35,65	158 100	723	
$FeF_2$	773 973	40,10 31,06	154 200	873	177 200 ( $FeF_2$ aq)
$FeF_3$			154 200 + 79 050 233 250	800	243 100 ( $FeF_3$ aq)
$CdF_2$	673 873	45,50 33,43	162 200	773	173 700 ( $CdF_2$ aq)
$ZnF_2$	873 1023	35,60 29,23	172 700	950	193 000 ( $ZnF_2$ aq)
$2CrF_2 + F_2$ $= 2CrF_3$	673 873	45,80 34,05	157 900	773	
$CrF_2$	873 1073	36,82 29,70	152 000	973	
$CrF_3$			152 000 + 78 950 230 950	873	283 300 + $\alpha$ [ $CrF_3$ aq <sup>1)</sup> ]

wasserfreien Fluorids calorimetrisch bestimmt (156 000 cal), die mit der von uns berechneten Wärmetönung (155 600 cal) ausgezeichnet stimmt.<sup>2)</sup> Für die übrigen Fluoride sind nur die Bildungswärmen in gelöstem Zustande bekannt. Aus den Lösungswärmen der zweiwertigen Metallchloride<sup>3)</sup>  $ZnCl_2 + 15600$  cal;  $CrCl_2 + 18600$ ;  $MnCl_2 + 16000$ ;  $FeCl_2 + 17900$ ;  $CoCl_2 + 18300$ ;  $NiCl_2 + 19200$ ;  $CuCl_2 + 11100$  cal dürfte zu schließen sein, daß die Lösungswärmen der zweiwertigen Metallfluoride + 15000 cal sein dürfte. Zählt man zu den von uns berechneten Bildungswärmen der zweiwertigen Metallfluoride 15000 cal hinzu, so kommt man zu einer genügenden Übereinstimmung mit den calorimetrisch bestimmten Wärmetönungen.

<sup>1)</sup> Bei der Bildungswärme von  $CrF_3$  fehlt noch die Wärmetönung  $\frac{1}{2}Cr_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O = Cr(OH)_3 + \alpha$ . Es ist also zu 283300 die Größe  $\alpha$ , die nur unbedeutend sein dürfte, hinzuzuzählen.

<sup>2)</sup> Der Temperaturkoeffizient von  $Q$  ist sehr klein (vgl. auch weiter unten) und kann oben vernachlässigt werden.

<sup>3)</sup> Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN (Tabellen).



Die Lösungswärme der dreiwertigen Metallchloride  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{FeCl}_3$  ist  $+35900$  und  $+32600$  cal. Rechnet man zu den von uns ermittelten Wärmetönungen von  $\text{CrF}_3$  und  $\text{FeF}_3$  etwa  $35000$  cal hinzu, so kommt man bei  $\text{CrF}_3$  auf  $266000$  cal statt  $283000$  cal, und bei  $\text{FeF}_3$  auf  $268000$  cal statt  $243000$  cal. Bemerkenswerterweise beträgt die Wärmetönung bei Verwandlung von  $\text{FeF}_2$  bzw.  $\text{CrF}_2$  in  $\text{FeF}_3$  bzw.  $\text{CrF}_3$  die Hälfte der Wärmetönungen bei Verwandlung von Fe bzw. Cr in  $\text{FeF}_2$  bzw.  $\text{CrF}_2$ . Jedes Fluoratom bedingt also eine Wärmetönung von etwa  $78000$  cal bei der Bildung von  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{CrF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CrF}_3$ .

#### d) Reduzierbarkeit der Metallfluoride.

Es ist noch lehrreich, vom Standpunkt des NERNST'schen Wärmetheorems bzw. der NERNST'schen Näherungsregel die Reduzierbarkeit der Metallfluoride zu betrachten. Für die Reaktion  $\text{MeF}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Me} + 2\text{HF}$  ergibt die NERNST'sche Näherungsformel im Gleichgewichtsfall

$$\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{Q}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T + 2C_{\text{HF}} - C_{\text{H}_2}.$$

Hierbei ist  $Q$  die als temperaturunabhängig angenommene Wärmetönung, wenn die Reaktion von der  $\text{H}_2$ -Seite nach der  $\text{HF}$ -Seite geht und vom System nach außen gegebene Wärme positiv gezählt wird. Die chemischen Konstanten von  $\text{HF}$  und  $\text{H}_2$  sind (vgl. weiter unten)  $-1$  und  $-3,6$ , wenn die Partialdrucke in Atm. gezählt werden. Somit wird  $2C_{\text{HF}} - C_{\text{H}_2} = -2 + 3,6 = +1,6$ .

Die Wärmetönung  $Q$  der Reduktion muß nun gleich der doppelten Bildungswärme  $Q_{\text{HF}}$  von  $\text{HF}$  vermindert um die Bildungswärme  $Q_{\text{MeF}_2}$  des Metallfluorids sein. Denn bei der Reduktion muß  $\text{MeF}_2$  erst in  $\text{Me}$  und  $\text{F}_2$  gespalten werden und dann kann sich  $\text{H}_2$  und  $\text{F}_2$  zu  $2\text{HF}$  vereinigen. Wir können also die NERNST'sche Gleichung auch schreiben

$$\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{(Q_{2\text{HF}} - Q_{\text{MeF}_2})}{4,57 \cdot T} + 1,75 \cdot \log T + 1,6.$$

Wir wollen nun die beiden extremen Fälle eines leicht reduzierbaren Fluorids ( $\text{AgF}$ ) und eines schwer reduzierbaren ( $\text{MnF}_2$ ) betrachten.

Für **AgF** gilt<sup>1)</sup>  $2Q_{\text{AgF}} = 100200$  cal, weiter  $Q_{2\text{HF}} = 128000$  cal<sup>1)</sup>, somit ist die Wärmetönung der Reduktion  $+27800$  cal, d. h. positiv. Für  $T = 423$  bekommen wir dann

$$\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{27800}{4,57 \cdot 423} + 1,75 \cdot \log(423) + 1,6 = 14,37 + 4,60 + 1,60 = 20,57.$$

<sup>1)</sup> H. v. WARTENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 330.

Bei einem Gesamtdruck von 1 Atm. muß daher im Gleichgewicht  $p_{\text{HF}} = 1$  Atm. und  $p_{\text{H}_2} = 10^{-20,57}$  Atm. sein. Bei den Versuchen von Tabelle 1 muß daher der Wasserstoff bis auf geringste Spuren im Gleichgewicht des AgF verschwinden. Mit steigender Temperatur werden die Volumproz. HF zwar abnehmen, jedoch bei den praktisch zu erreichenden Temperaturen so gut wie 100% sein.

Für  $\text{MnF}_2$  gilt<sup>1)</sup>  $Q_{\text{MnF}_2 \text{ aq}} = 206000$  cal, also  $Q_{\text{MnF}_2} =$  etwa 190000 cal. Es wird also  $Q_{2\text{HF}} - Q_{\text{MnF}_2} = 128000 - 190000 = -62000$  cal, d. h. negativ. Es wird somit weiter für  $T = 1073$ :

$$\log \frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{62000}{4,57 \cdot 1073} + 1,75 \cdot \log(1073) + 1,6 = -12,6 + 5,3 + 1,6 = -5,7.$$

Bei 1 Atm. Druck wird jetzt  $p_{\text{H}_2}$  sehr nahe 1 Atm. und  $p_{\text{HF}} = 10^{-2,75}$  Atm., während wir nach Tabelle 13  $p_{\text{HF}} = 10^{-2}$  Atm. fanden. In Anbetracht der nur ungefähr bekannten Größe  $Q$  für die Bildungswärme des wasserfreien Manganfluorids und der näherungsweisen Rechnung ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment genügend. Mit steigender Temperatur nehmen die Volumproz. HF im Gleichgewicht zu.

Aus der NERNST'schen Näherungsformel ist es klar, daß solche Fluoride, deren Bildungswärme beträchtlich kleiner als  $Q_{2\text{HF}}$  ist, bei allen praktisch erreichbaren Temperaturen im Gleichgewicht nahe 100 Vol.-% HF ergeben und alle Fluoride, deren Bildungswärmen wie die der Alkalien, Erdalkalien oder Erden beträchtlich größer als  $Q_{2\text{HF}}$  ist, bei allen praktisch erreichbaren Temperaturen nahe 100 Vol.-%  $\text{H}_2$  ergeben. Gleichgewichtsmischungen, in denen beide Bestandteile gut meßbar sein sollen, geben also nur solche Fluoride, deren Bildungswärmen nach der einen oder anderen Seite nur wenig von  $Q_{2\text{HF}}$  abweicht. Die Wärmetönung der Reduktion ist nur bei AgF positiv, bei sämtlichen anderen gemessenen Fluoriden negativ.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> H. v. WARTENBERG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **151** (1926), 330.

<sup>2)</sup> Die aus den calorimetrischen Daten ermittelte Bildungswärme von  $\text{CuF}_2 \text{ aq}$ , nämlich 140400 cal (s. Anmerkung 1 S. 307) dürfte nach unserem Befund (Tabelle 2) noch zu klein sein. Um aus der NERNST'schen Näherungsformel für  $T = 423$  den Wert von 4,3 Vol.-% HF zu erhalten, müßte  $Q_{\text{CuF}_2}$  etwa 145000 cal sein; daher die Bildungswärme von  $\text{CuF}_2 \text{ aq}$  mindestens 155000 cal betragen. (Die analoge Lösungswärme von  $\text{CuCl}_2$  beträgt etwa 10000 cal.)



e) Vergleich der Halogentensionen der Metallhalogenide.

Nach der NERNST'schen Näherungsgleichung gilt für die Reaktion  $\text{Me} + \text{Halogen}_2 \rightarrow \text{Me Halogen}_2$  die Gleichung:

$$-\log p_{\text{Hal}_2} = \frac{Q_{\text{Me Hal}_2}}{4,57 \cdot T} - 1,75 \log T - C_{\text{Hal}_2}.$$

Da, wie wir sehen werden, die chemischen Konstanten von  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  und  $\text{J}_2$  die Werte  $+0,7$ ,  $+1,7$ ,  $+2,5$  und  $+3,4$  haben, so geht für ein und dieselbe nicht zu hohe Temperatur  $-\log p_{\text{Hal}_2}$  in erster Annäherung der Bildungswärme  $Q_{\text{Me Hal}_2}$  proportional.

Wie man aus den Halogentensionskurven von  $\text{PbF}_2$  in der vorliegenden Arbeit und für  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  in den Arbeiten von JELLINEK und ULOTH (l. c.) abliest, gelten für  $T = 1000$  bzw.  $1/T = 0,001$  die Halogentensionen:

$$\log p_{\text{F}_2} = -27,5, \log p_{\text{Cl}_2} = -11, \log p_{\text{Br}_2} = -9, \log p_{\text{J}_2} = -4,$$

wo die Drucke in Atm. gezählt sind. Die Bildungswärmen sind für  $\text{PbF}_2 = 156000$  cal, für  $\text{PbCl}_2 = 85700$  cal, für  $\text{PbBr}_2 = 73900$  cal und für  $\text{PbJ}_2 = 56900$  cal, wobei die Halogene als gasförmig angenommen sind und die Bildungswärmen für  $T = 298^\circ$  gelten. Ähnliche Resultate ergibt der Vergleich der anderen Metallhalogenide.

f) Vergleich der Reduzierbarkeit der Metallhalogenide.

Aus der für die Reduktion der Metallhalogenide geltenden Näherungsformel

$$-\log \frac{p_{\text{H Hal}}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{Q_{2\text{H Hal}} - Q_{\text{Me Hal}_2}}{4,57 T} + 1,75 \log T + 2 C_{\text{H Hal}} - C_{\text{H}_2}$$

folgt, daß für die Reduzierbarkeit des Halogenids bei nicht allzu hohen Temperaturen in erster Linie die Größe  $Q_{2\text{H Hal}} - Q_{\text{Me Hal}_2}$  maßgeblich ist. Das Glied  $2 C_{\text{H Hal}} - C_{\text{H}_2}$  beträgt nach den weiter unten gegebenen chemischen Konstanten bei Fluoriden  $+1,60$ , bei Chloriden  $+3,08$ , bei Bromiden  $+4,66$  und bei Jodiden  $+5,40$ .

Nun ist die Wärmetönung der Reduktion z. B. bei  $\text{AgF}$   $128000 - 100200 = +27800$  cal, bei  $\text{AgCl}$   $44000 - 61000 = -17000$  cal, bei  $\text{AgBr}$   $17200 - 53000 = -36200$  cal und bei  $\text{AgJ}$   $-12000 - 45400 = -57400$  cal. Hierbei sind die Bildungswärmen für gasförmige Halogene bei  $T = 298^\circ$  genommen. Aus diesen Daten ist klar, daß  $\text{AgF}$  viel leichter reduzierbar sein muß als  $\text{AgCl}$ , dieses leichter als  $\text{AgBr}$  und dieses wiederum leichter als  $\text{AgJ}$ . Wir fanden deshalb in vorliegender Arbeit, daß  $\text{AgF}$  bei  $T = 423$  im Gleichgewicht bei 1 Atm. bereits 100 Vol.-%  $\text{HF}$  gibt, während JELLINEK

und ULOTH (l. c.) für das AgCl bei  $T = 813$  erst 98 Vol.-% HCl, für AgBr bei  $T = 783$  nur 7 Vol.-% HBr und für AgJ bei  $T = 973$  erst 1 Vol.-% HJ feststellten. Aus der NERNST'schen Näherungsformel folgt für AgF bei  $T = 423$  der Wert von 100 Vol.-% HF, für AgCl bei  $T = 813$  der Wert 99,996 Vol.-% HCl, für AgBr bei  $T = 783$  der Wert von etwa 50 Vol.-% HBr und für AgJ für  $T = 973$  der Wert 7 Vol.-% HJ. Trotzdem also bei gleicher Temperatur die Halogentension von Fluorid zum Jodid stark ansteigt, nimmt doch die Reduzierbarkeit stark ab, weil mit anderen Worten die Festigkeit der Halogenwasserstoffe, die bei der Reduktion durch  $H_2$  aus den Halogeniden entstehen, von HF nach HJ stark abnimmt. Analog wie bei den Silberhalogeniden liegen die Verhältnisse auch bei den anderen Metallhalogeniden.

## II. Die chemischen Konstanten von Fluor und Fluorwasserstoff.

Die Berechnung der chemischen Konstanten des Fluors kann leider noch nicht exakt, sondern nur angenähert durchgeführt werden. Sie kann völlig analog zur Berechnung der chemischen Konstanten des Chlors [JELLINEK und ULOTH<sup>1)</sup>] und des Broms [JELLINEK und ULOTH<sup>2)</sup>] bzw. JELLINEK<sup>3)</sup> erfolgen.

Bei Temperaturen, bei denen das Metall und Metallfluorid noch nicht geschmolzen sind, gilt die Gleichung

$$\log p_{F_2} = \frac{-U_0}{4,57 \cdot T} + 3,5 \cdot \log T + \frac{1}{4,57} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{Me} dT - \frac{1}{4,57} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{MeF_2} dT + J_{F_2}.$$

Hier ist für  $C_p$  von Fluor genügend genau bei allen Temperaturen der Wert 7 cal genommen. Zur Berechnung der chemischen Konstanten  $J_{F_2}$  ist außer der Kenntnis der Wärmetönung  $U_0$  der Fluoridbildung aus den Elementen für  $T = 0$  auch die der Molekularwärmen des Metalls und des Fluorids über ein großes Temperaturbereich nötig. Nun sind aber keine Molekularwärmen von Fluoriden gemessen, auch bei den übrigen Metallhalogeniden (Chloriden, Bromiden und Jodiden) sind die Molekularwärmen nur spärlich bekannt.

<sup>1)</sup> K. JELLINEK u. R. ULOTH, *Z. phys. Chem.* **119** (1926), 161.

<sup>2)</sup> K. JELLINEK u. R. ULOTH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **151** (1926), 157.

<sup>3)</sup> K. JELLINEK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 16.



Von allen in dieser Arbeit in Frage kommenden Metallen sind einzig und allein für Pb die Molekularwärmen des Chlorids, Bromids und Jodids gut bekannt, so daß man eine Extrapolation auf das Fluorid mit ziemlicher Sicherheit unternehmen kann. Wir wollen daher die chemische Konstante des Fluors aus den Fluortensionen des Bleifluorids zu ermitteln suchen.

Aus den Tabellen von H. MIETHING<sup>1)</sup> lassen sich die Werte von  $\frac{1}{3} \int_0^T C_p dT$  für  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbJ}_2$ , aus der Arbeit von K. JELLINEK<sup>2)</sup> die für  $\text{PbBr}_2$  entnehmen. Es ergibt sich so:

Tabelle 19.

Stoff	$\frac{1}{3} \int_0^T C_{\text{Pb Hal}_2} \cdot dT$			
	$T = 300$	Differenz	$T = 600$	Differenz
Pb . . . . .	552 cal		1224 cal	
PbJ <sub>2</sub> . . . . .	1603 „	61	3584 „	32
PbBr <sub>2</sub> . . . . .	1542 „	125	3552 „	202
PbCl <sub>2</sub> . . . . .	1417 „	117	3350 „	200
PbF <sub>2</sub> . . . . .	1300 „		3150 „	

Da die Größe  $\frac{1}{3} \int_0^T C_{\text{Pb Hal}_2} dT$  nur für eine geringfügige Korrektur von  $U$  auf  $U_0$  heranzuziehen ist, erscheint es unbedenklich, die Differenz  $\frac{1}{3} \int_0^T C_{\text{PbF}_2} dT - \frac{1}{3} \int_0^T C_{\text{PbCl}_2} dT$  gleichzusetzen der Differenz  $\frac{1}{3} \int_0^T C_{\text{PbCl}_2} dT - \frac{1}{3} \int_0^T C_{\text{PbBr}_2} dT$  und daher auf die in obiger Tabelle gewonnenen Werte für  $\text{PbF}_2$  zu extrapolieren.

Wichtiger ist die Ermittlung von  $\frac{1}{3} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{\text{PbF}_2} dT$ , die wir ebenfalls nach den angegebenen Quellen durchführen wollen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> H. MIETHING, Tabellen zur Berechnung des Wärmeinhalts. *Abhdlg. d. Dtsch. Bunsengesellsch.* Nr. 9.

<sup>2)</sup> K. JELLINEK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 16.

<sup>3)</sup> Die Daten für  $\text{PbBr}_2$  nach JELLINEK l. c., die übrigen nach MIETHING.

Tabelle 20.

$$\frac{1}{3} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{\text{Pb Hal}_2} \cdot dT.$$

Stoff	$T = 300$	$\frac{1}{3} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{\text{Pb Hal}_2} \cdot dT$ $-\frac{1}{3} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{\text{Pb}} \cdot dT$	$k \sqrt[3]{A}$	$T = 600$	Differenz $\frac{1}{3} \text{Pb Hal}_2 - \frac{1}{3} \text{Pb}$	$1,68 \sqrt[3]{A}$
Pb	3,37	0	—	4,7	0	
PbJ <sub>2</sub>	8,17	5,34	$1,06 \cdot 5,03 = 5,33$	12,7	8,0	8,45
PbBr <sub>2</sub>	8,01	4,64	$1,07 \cdot 4,31 = 4,61$	11,9	7,2	7,24
PbCl <sub>2</sub>	6,62	3,25	$1,0 \cdot 3,28 = 3,28$	10,1	5,5	5,51
PbF <sub>2</sub>	6,05	2,54	$1,0 \cdot 2,67 = 2,57$	9,2	4,5	4,49

In der obigen Tabelle 20 sind die Differenzen der entsprechenden Größen für  $\frac{1}{3} \text{Pb Hal}_2 - \frac{1}{3} \text{Pb}$  bei  $T = 300$  gleich der dritten Wurzel aus dem Atomgewicht  $A$  des Halogens mal einem Koeffizienten  $k$  gesetzt<sup>1)</sup> und bei  $T = 600$  gleich 1,68 mal der dritten Wurzel aus  $A$ . Man dürfte so die gesuchten Größen des PbF<sub>2</sub> bis auf etwa 5% genau erhalten.

Die Wärmetönung  $U$  der Bleifluoridbildung aus den Elementen ist bei Zimmertemperatur, wie sich durch Kombination mehrerer calorimetrischer Messungen ergibt, pro 1 Mol PbF<sub>2</sub> = 156 000 cal [H. v. WARTENBERG<sup>2)</sup>]. Aus der für Zimmertemperatur geltenden Größe  $U$  bekommen wir  $U_0$  nach der Gleichung

$$U = U_0 + \frac{7}{2} RT + \int_0^T C_{\text{Pb}} \cdot dT - \int_0^T C_{\text{PbF}_2} \cdot dT.$$

Setzen wir  $T$  genügend genau = 300, so können wir die Zahlen der Tabelle 19 benutzen und bekommen

$$156\,000 = U_0 + 2080 + 1656 - 3900$$

bzw.

$$U_0 = 156\,000 + 164 = \underline{156\,200 \text{ cal.}}$$

Wir können mit diesem Wert von  $U_0$  auch den Wert 155 600 cal vergleichen, den wir aus der Fluortensionskurve des PbF<sub>2</sub> berechnet

<sup>1)</sup> Der Koeffizient ist bei PbJ<sub>2</sub> gleich 1,06, bei PbBr<sub>2</sub> 1,07, bei PbCl<sub>2</sub> 1 und daher bei PbF<sub>2</sub> etwa 0,95.

<sup>2)</sup> H. v. WARTENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 330; vgl. auch die Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 5. Aufl. Ergänzungsband 1, S. 837.



haben (Tabelle 18). Beziehen wir diese Wärmetönung auf die mittlere Temperatur von  $T = 748$ , so wird  $U_0$  nach<sup>1)</sup>:

$$155600 = U_0 + 5225 + (3672 + 1100 + 6,95 \cdot 1,48) - 12190$$

zu 
$$U_0 = 156770 \text{ cal.}$$

Der direkt calorimetrisch bestimmte Wert von  $U_0$  und der aus den Reduktionsgleichgewichten des  $\text{PbF}_2$  ermittelte stimmen sehr gut überein. Wir wollen für die weiteren Rechnungen den mittleren Wert von 156500 cal nehmen.

Für die Berechnung der chemischen Konstanten des Fluors wählen wir nun solche Temperaturen, für welche schon in den früheren Arbeiten des einen Verfassers aus den Halogentensionen von  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  die chemischen Konstanten der Halogene berechnet wurden. Wir nehmen die Temperaturen  $T = 661$ , 753, 843 und 923 und lesen die zugehörigen Werte von  $\log p_{\text{F}_2}$  bis auf 0,1 genau aus der Fluortensionskurve von  $\text{PbF}_2$  ab. Es sind dies die folgenden Werte

$T$	$\frac{1}{T}$	$\log P_{\text{F}_2}$
661	0,001513	-45,0
753	0,001328	-38,75
843	0,001187	-34,05
923	0,001083	-30,50

<sup>1)</sup> Der Ausdruck  $\int_0^T C_{\text{Pb}} dT$  ist oben zu ersetzen durch

$$\int_0^{600} C_{\text{Pb}} dT + q + \int_{600}^{748} C_{\text{PbF}_2} dT,$$

da das Pb bei  $T = 600$  schmilzt, der Wert von  $\int_0^{600} C_{\text{Pb}} \cdot dT$  ist aus Tabelle 19

entnommen. Die Schmelzwärme des Pb beträgt 1100 cal (LANDOLT-BÖRNSTEIN) und die Molekularwärme von flüssigem Pb ist nach A. L. DIXON u. W. H. RODEBUSH, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927), 1162—1174, zwischen 368° C und 459° C konstant

6,95 cal. Der Wert von  $\int_0^T C_{\text{PbF}_2} \cdot dT$  ist durch lineare Extrapolation der Werte

von Tabelle 19 auf  $T = 748$  entstanden.

Für  $T = 661$ , bei welcher das Blei bereits geschmolzen ist, gilt dann die Formel:

$$\begin{aligned} \log p_{F_2} = & - \frac{U_0}{4,57 T} + 3,5 \log T + \frac{1}{4,57} \int_0^{600} \frac{dT}{T} \int_0^T C_{Pb f.} \cdot dT \\ & + \frac{1}{4,57} \int_{600}^T \frac{dT}{T^2} \left[ \int_0^{600} C_{Pb f.} \cdot dT + \varrho_{Pb} \right] + \frac{1}{4,57} \int_{600}^T \frac{dT}{T^2} \int_{600}^T C_{Pb fl.} \cdot dT \\ & - \frac{1}{4,57} \int_0^{661} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{PbF_2} \cdot dT + C_{F_2}. \end{aligned}$$

Es wird nun:<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} (1): & -51,78; \quad (2): +9,87; \quad (3): +3,9; \quad (4): +0,13; \quad (5): +0,04; \\ (6): & +0,01; \quad (7): -6,46.^2) \end{aligned}$$

Somit gilt:

$$\log p_{F_2} = -45,12 + C_{F_2},$$

und wegen

$$\log p_{F_2} = -45,0$$

endlich

$$\underline{C_{F_2} = +0,10.}$$

Für  $T = 753$  werden die einzelnen Glieder<sup>1)</sup> auf der rechten Seite der Gleichung für  $\log p_{F_2}$

$$\begin{aligned} (1): & -45,45; \quad (2): +10,07; \quad (3): +3,09; \quad (4): +0,27; \\ (5): & +0,08; \quad (6): +0,04; \quad (7): -7,09. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\log p_{F_2} = -38,99 + C_{F_2},$$

und wegen

$$\log p_{F_2} = -38,75$$

schließlich

$$\underline{C_{F_2} = +0,24.}$$

Für  $T = 843$  gilt:<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} (1): & -40,61; \quad (2): +10,24; \quad (3): +3,09; \quad (4): +0,39; \\ (5): & +0,12; \quad (6): +0,08; \quad (7): -7,71, \end{aligned}$$

und daher

$$\log p_{F_2} = -34,48 + C_{F_2},$$

und wegen

$$\log p_{F_2} = -34,05$$

wird

$$\underline{C_{F_2} = +0,35.}$$

<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 19.

<sup>2)</sup> Der Wert  $\int_0^{661} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{PbF_2} \cdot dT$  ist aus den beiden Werten von Tabelle 20 für  $T = 300$  und  $T = 600$  linear extrapoliert.



Für  $T = 923$  gilt:<sup>1)</sup>

(1):  $-37,09$ ; (2):  $+10,38$ ; (3):  $+3,09$ ; (4):  $0,48$ ;

(5):  $+0,14$ ; (6):  $+0,12$ ; (7):  $-8,26$ ,

und daher:  $\log p_{F_2} = -31,25 + C_{F_2}$ ,

und wegen  $\log p_{F_2} = -30,50$

wird  $C_{F_2} = +0,64$ .

Wir erhalten also für die chemische Konstante des Fluors die Werte

$T$	$C_{F_2}$
661	$+0,10$
753	$+0,24$
843	$+0,35$
923	$+0,64$
Mittel:	$+0,33$

Das systematische Ansteigen des Wertes von  $C_{F_2}$  mit der Temperatur wird wahrscheinlich daher kommen, daß die lineare Extrapolation

des Gliedes  $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{PbF_2} \cdot dT$  bei höheren Temperaturen etwas zu hohe Werte gibt. Diese Unsicherheit kann nur durch Messungen der Molekularwärmen von  $PbF_2$ , die sehr wünschenswert wären, behoben werden.

Wir können nun zusehen, ob ein Wert von  $C_{F_2}$  zu  $+0,33$  wahrscheinlich ist. Aus der statistischen Mechanik ergibt sich für die chemische Konstante eines zweiatomigen Gases der Ausdruck<sup>2)</sup>

$$C = -1,587 + 38,40 + 1,5 \cdot \log M + \log J.$$

Hier ist  $M$  das Molekulargewicht des Gases und  $J$  das Trägheitsmoment eines Moleküls um eine zur Molekülachse senkrechte Rotationsachse. Aus den chemischen Konstanten der Halogene  $Cl_2$ ,  $Br_2$  und  $J_2$  ergeben sich dann die folgenden Trägheitsmomente

	$C$	$1,5 \cdot \log M$	$\log J$
$Cl_2$ . . . . .	$+1,73$	$2,78$	$-37,86$
$Br_2$ . . . . .	$+2,54$	$3,31$	$-37,58$
$J_2$ . . . . .	$+3,44$	$3,61$	$-36,98$

Wenn wir als mittlere Differenz des Trägheitsmoments der genannten Halogene  $0,3$  nehmen, so sollte  $\log J$  für  $F_2 = -38,2$  sein

<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 19.

<sup>2)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chem. 2. Aufl. Bd. 2. S. 509. Gl. 375.

und demnach die chemische Konstante des Fluors, da  $1,5 \cdot \log M = 2,37$  ist,  $+0,98$  werden.

Die Abweichung des oben berechneten Wertes von  $C_{F_2} + 0,33$  von dem eben wahrscheinlich gemachten  $+0,98$  dürfte folgendermaßen verkleinert werden können. Wir sahen oben, daß in der Gleichung

$$\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2} \cdot p_{F_2}} = \frac{28000}{T} + \text{Const}$$

die Integrationskonstante wahrscheinlich nicht den aus der empirischen Regel von LATIMER folgenden Wert  $+1,05$ , sondern nur den Wert  $+0,96$  oder gar  $+0,75$  haben dürfte. Dann sind auch alle Werte von  $-\log p_{F_2}$ , die aus

$$\log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2} \cdot p_{F_2}} - \log \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2}}$$

folgen, um  $0,09$  bzw. um  $0,30$  bei allen Temperaturen zu verkleinern und die chemische Konstante, welche aus der Gleichung:

$$\log p_{F_2} = A + C_{F_2}$$

folgt ( $A$  eine variable negative Größe), wird dann um  $0,09$  bzw.  $0,30$  größer. Wir erhalten dann für

$$C_{F_2} = 0,33 + 0,09 = +0,42 \quad \text{bzw.} \quad 0,33 + 0,30 = +0,63.$$

Dies kommt dem nach obiger Rechnung zu erwartenden Wert von  $+0,98$  schon näher. Der Wert der chemischen Konstante des Fluors dürfte also  $+0,7$  sein, wobei der Fehler nicht größer als  $\pm 0,3$  sein dürfte.

Die Reihe der chemischen Konstanten der Halogene würde also dann sein:

	$C$
$F_2$ . . . . .	$+0,7 \pm 0,3$
$Cl_2$ . . . . .	$+1,73 \pm 0,2$
$Br_2$ . . . . .	$+2,54 \pm 0,2$
$J_2$ . . . . .	$+3,44 \pm 0,2$

Zur Sicherung des Fluorwertes würde aber sowohl eine Messung der EMK. der  $F_2$ ,  $H_2$ -Kette als auch die Messung der Molekularwärmen von Metallfluoriden durch ein größeres Temperaturbereich sehr erwünscht sein.

Wir wollen jetzt noch die chemische Konstante des Fluorwasserstoffs ungefähr ermitteln. Aus der Gleichung

$$2C_{HF} - C_{H_2} - C_{F_2} = 0,85 \quad (\text{Mittel aus } 0,96 \text{ und } 0,75)$$



und den Werten  $C_{H_2} = -3,60$  und  $C_{F_2} = 0,70$  folgt für  $C_{HF}$  der Wert  $-1,0$ .

Wir können diesen Wert wieder mittels der aus der statistischen Mechanik folgenden Gleichung für ein zweiatomiges Gas

$$C = -1,59 + 38,40 + 1,5 \cdot \log M + \log J$$

kontrollieren. Die Trägheitsmomente  $J$  von HCl, HBr und HJ sind nämlich einerseits aus obiger Gleichung mittels der aus Verdampfungsgleichgewichten ermittelten chemischen Konstanten berechenbar, andererseits auch aus optischen Messungen bestimmbar. Es ergibt sich die folgende Tabelle:<sup>1)</sup>

Stoff	$\log J$ (chem.)	$\log J$ (opt.)	$\log J$ (Mittel)
HCl . . . . .	-39,40	-39,59	-39,50
HBr . . . . .	-39,14	-39,49	-39,32
HJ . . . . .	-39,09	-39,43	-39,26

Es ist daher für HF der Wert  $\log J_{F_2} = -39,6$  zu erwarten. Daher wird dann

$$C_{HF} = -1,59 + 38,40 + 1,95 - 39,6 = -0,84.$$

Dies stimmt mit dem oben gefundenen Wert von  $-1,0$  genügend überein.

Die Reihe der chemischen Konstanten der Halogenwasserstoffe würde also dann sein:

Stoff	$C$
HF . . . . .	$-1,0 \pm 0,3$
HCl . . . . .	$-0,26 \pm 0,04$
HBr . . . . .	$+0,53 \pm 0,07$
HJ . . . . .	$+0,9 \pm 0,15$

**Zusammenfassung.**

1. Es wurden die Reduktionsgleichgewichte der folgenden Metallfluoride bei Temperaturen von etwa 100° C bis 800° C gemessen: AgF, CuF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, FeF<sub>3</sub> zu FeF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, CdF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub> zu CrF<sub>2</sub>, CrF<sub>2</sub> und MnF<sub>2</sub>.
2. Das Gleichgewicht  $FeF_2 + H_2 = Fe + 2HF$  ist von beiden Seiten erreicht worden. Bei MnF<sub>2</sub> und CrF<sub>2</sub> ist die Einstellung von beiden Seiten ebenfalls wahrscheinlich. Die übrigen Gleichgewichte sind nur von der H<sub>2</sub>-Seite erreichbar. Eine Erklärung dieser einseitigen Einstellung wurde gegeben.

<sup>1)</sup> A. EUCKEN, Z. Phys. 29 (1924), 34; vgl. auch K. JELLINEK, Lehrb. f. phys. Chem. 2. Aufl. Bd. 2, 511.

3. Es wird eine Formel für die Temperaturabhängigkeit des HF-Dissoziationsgleichgewichts in die Elemente aufgestellt.

4. Die Fluortensionskurven der Metallfluoride werden berechnet, ebenso werden die Bildungswärmen der Metallfluoride aus den Tensionskurven ermittelt und mit den calorimetrisch berechneten Wärmetönungen in genügender Übereinstimmung gefunden.

5. Die Reduzierbarkeit der verschiedenen Metallfluoride und überhaupt Metallhalogenide wird einer vergleichenden Betrachtung unterzogen.

6. Die chemischen Konstanten von Fluor und Fluorwasserstoff werden mit der zurzeit erreichbaren Genauigkeit zu  $+0,7 \pm 0,3$  und  $-1,0 \pm 0,3$  ermittelt.

Für Mittel der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft, die bei dieser Arbeit benutzt wurden, sei auch an dieser Stelle gedankt.

*Danzig, Analytische Abteilung des Anorganischen Chemischen Instituts der Technischen Hochschule, Juli 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1928.

---



## Spontane und lineare Kristallisationsgeschwindigkeit in binären Gemischen.

Von W. RAWITZER.

Mit 5 Figuren im Text.

§ 1. Für den Übergang einer Substanz aus dem geschmolzenen kristallisierten Zustand unterhalb ihres Schmelzpunktes sind, wie TAMMANN in seinen grundlegenden Arbeiten gezeigt hat, zwei voneinander scheinbar völlig unabhängige Größen maßgebend. Die eine, lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (lKG) bezeichnet die Geschwindigkeit, mit der ein Kristall, der mit der Schmelze in Berührung ist, auf Kosten der Schmelze wächst. Die andere, das spontane Kristallisationsvermögen (sKG) ist die Zahl der in der Schmelze pro Zeiteinheit gebildeten Zentren der Kristallisation, der sogenannten Keime, welche die Fähigkeit haben, mit der lKG weiter zu wachsen.

Bedenkt man, daß dies spontane Kristallisations„vermögen“ der Quotient der Zahl der entstandenen Keime nach der Zeit ist, also die Dimension einer Reaktionsgeschwindigkeit hat, und legt man die VOLMER'schen Vorstellungen<sup>1)</sup> über das Kristallwachstum zugrunde, so zeigen sich gewisse Zusammenhänge zwischen den beiden erfahrungsgemäß so sehr verschiedenen Größen. Diese Zusammenhänge bestehen in einer weitgehenden Ähnlichkeit in der Konzentrationsabhängigkeit beider Größen, wie durch die folgenden Überlegungen erörtert werden soll.

Die Moleküle eines Stoffes sind zunächst in der Schmelze nach Lage und Geschwindigkeit ungeordnet, lediglich den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit entsprechend verteilt anzunehmen. Keime können sich in dieser Schmelze nur bilden durch unelastische Zusammenstöße einer Anzahl von Molekülen. Ob diese Zusammenstöße unelastisch sind, hängt vom Erfülltsein gewisser Bedingungen beim Stoß ab, unterliegt also den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Damit ist die Anzahl der in bestimmter Zeit gebildeten

<sup>1)</sup> M. VOLMER, *Z. phys. Chem.* 102 (1922), 267.  
*Z. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 175.

Keime, d. h. die sKG, durch die Wahrscheinlichkeitsrechnung ableitbar. Ob die Zahl der Moleküle, deren Zusammentritt zum Keim beobachtet wird, konstant ist, wird unten diskutiert werden.

Betrachtet man nun die lKG mit den Augen VOLMERS, so hat man nicht etwas Grundverschiedenes, es kommt nur ein neuer Vorgang hinzu. VOLMER stellt sich das Wachstum eines Kristalls in einer Schmelze ja so vor, daß zunächst die Moleküle der Schmelze an der Grenzfläche Kristall/Schmelze adsorbiert werden, ohne ihren Charakter als Flüssigkeit zu verlieren; d. h. ihre Lage und Geschwindigkeit unterliegt noch immer den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit. Sie ist nunmehr auf 2 statt vorher 3 Dimensionen beschränkt. Der endgültige Einbau dieser adsorbierten Schicht ins Kristallgitter erfolgt nun wieder durch unelastische Zusammenstöße der Moleküle in der Adsorptionsschicht. Für diese gelten aber die gleichen Bedingungen (nur auf 2 Dimensionen beschränkt) wie für die Keimbildung und ihre Geschwindigkeit, die sKG.

Damit stehen sKG und lKG in dem Zusammenhang, daß beide statistische Vorgänge sind, deren Geschwindigkeit aus der Wahrscheinlichkeit des Auftretens geeigneter Zusammenstöße der regellos bewegten Moleküle der Schmelze folgt, wobei für die lKG die Adsorbierbarkeit der Flüssigkeit an der Grenzfläche noch hinzukommt.

Die Zahl der an der Keimbildung beteiligten Moleküle kann man als konstant betrachten: daß ein bestimmtes Minimum an Molekülen,  $n$ , in jedem Fall erforderlich und hinreichend ist — wobei im Ausnahmefall auch  $n = 1$  sein könnte — ist selbstverständlich. Dies ist aber in fast allen zur Beobachtung gelangenden Keimen nicht überschritten: die Bildung eines Keimes aus  $n + 1$  Molekülen ist nämlich gegenüber der aus  $n$  Molekülen so unwahrscheinlich, daß der Fehler der Bestimmungen der sKG sehr klein ist, wenn man statt aller in der Zeiteinheit gebildeten Keime nur die aus  $n$  Molekülen gebildeten zählt.

Es sei nochmals betont, daß die hier als Keim bezeichneten Gebilde nicht stabil zu sein brauchen, sondern daß sie lediglich die Gebilde sind, welche nach anderem Gesetz weiterwachsen als nach dem sie sich gebildet haben, die Gebilde deren Bildungsgeschwindigkeit mit den von TAMMANN ausgearbeiteten Meßmethoden bestimmt wird. Sie brauchen noch nicht einmal vollständige, wenn auch kleine Kristalle zu sein, (wenn der Vergleich erlaubt ist: ein Keim ist noch keine kleine vollständige Pflanze) und es zeigt sich, daß



sie es auch nicht sind: der kleinste Kristall, das Elementarvolumen enthält die Moleküle schon in dreidimensionaler Anordnung, während es für den Keim — immer unter Zugrundelegung der gut begründeten<sup>1)</sup> VOLMER'schen Anschauung — genügt, zwei Dimensionen zu haben, d. h. eine Grenzfläche zu sein. Der Unterschied zwischen lKG und sKG liegt ja nicht im Vorhandensein eines Kristallvolumens, sondern einer Fläche. Es wird sich zeigen, daß in dem untersuchten Fall der Palmitin- und Stearinsäure das Elementarvolumen tatsächlich mehr Moleküle zu enthalten scheint als der Keim.

Wenn also Keimbildung heißt: Zusammenstoß einer bestimmten Anzahl von Molekülen unter solchen Bedingungen, daß der Stoß unelastisch ist, so kann man den Vorgang mit einer chemischen Polymerisationsreaktion identifizieren und zwar mit einer Reaktion im homogenen Medium. Das Kristallwachstum entspricht nach den obigen Darlegungen dann der gleichen Reaktion, aber (positiv oder negativ) katalysiert durch (positive oder negative) Adsorption an der Grenzfläche Kristall/Schmelze.

Damit ist die Gemeinsamkeit und der Unterschied der sKG und lKG auf eine einfache Formel gebracht.

§ 2. Die oben durchgeführte Betrachtung führte zu einer bequemen Beschreibung des Kristallisationsverlaufes in Gemischen.

Wenn man nämlich, wie dies TAMMANN und BOTSCHWAR in ihrer Arbeit „Über die Kristallisationsgeschwindigkeit in binären und ternären Gemischen usw.“<sup>2)</sup> tun, Zweistoffsysteme darauf untersucht wie — bei zunächst unveränderter Temperatur — die lKG

<sup>1)</sup> Die Anschauungen VOLMERS sind in ihren Einzelheiten und weitergehenden Folgerungen nicht unbestritten geblieben. In dem Umfang, in dem sie hier als Grundlage herangezogen werden, dürfen sie aber — soweit das auf diesem sehr im Fluß befindlichen Gebiet möglich ist — als gesichert gelten. (Vgl. vor allem SPANGENBERG, „Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums“, Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., S. 1197). Vor allem berührt die unseres Erachtens noch offene Frage, ob wirklich die Adsorption an der Grenzfläche eine völlig ungerichtete ist und ob sie in einmolekularer Schicht erfolgt, unsere Betrachtung nicht, so lange nur die Gültigkeit der Adsorptionsisothermen und die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts in der Grenzfläche vorausgesetzt werden darf. Dies dürfte bei den geringen Unterkühlungen, die hier betrachtet werden, durchaus der Fall sein, da hier einmal die Diffusionsgeschwindigkeit nicht durch zu hohe Zähigkeit gehemmt wird und andererseits die Keimbildung wegen der noch großen kinetischen Energie der Moleküle noch mit geringer Geschwindigkeit verläuft.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN u. A. A. BOTSCHWAR, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 157 (1926), 27.

von der Zusammensetzung abhängt, so entspricht dies Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei variierender Konzentration des reagierenden Stoffes. Der Zusammenhang KG/Konzentration ist also durch die Reaktionsisotherme gegeben.

Diese, von der Form  $v = k \cdot c^n$  (1)

gilt für die sKG direkt, da die Keimbildung ein noch im homogenen System verlaufender Vorgang ist. Hierbei ist  $c$  die Volumkonzentration (Mol im Liter) der Moleküle, von denen  $n$  zu einem Keim zusammentreten.  $k$  ist ein Proportionalitätsfaktor, selbst wieder proportional der Wahrscheinlichkeit dieses Vorgangs.  $k$  enthält also die gesamten thermodynamisch-energetischen Daten dieser Reaktion. (Sein Wert hängt ferner von der Wahl des Maßstabs für  $v$  ab. Dieser stellt in der chemischen Kinetik ja die Zahl der in der Zeiteinheit verbrauchten Moleküle dar; hier ist es die direkt aus der Messung gegebene Zahl der je Zeiteinheit gebildeten Keime — also gewissermaßen der neuentstandenen Moleküle. Dieser andere Ausdruck für  $v$  ändert aber nur den Wert von  $k$ , nicht die Form der Gleichung.)

Für die lKG gilt ebenfalls die Gleichung (1).<sup>1)</sup> Nur hat die Konstante  $k$  natürlich einen anderen Wert und ferner ist statt  $c$  die Konzentration  $c$  der Moleküle der Schmelze in der Adsorptionsschicht zu setzen.  $c$  ergibt sich aber aus  $c$  nach

$$c = \alpha \cdot c^{1/\beta}, \quad (2)$$

so daß für die lKG gilt:

$$v = k' \cdot \alpha^n \cdot c^{n/\beta}, \quad (3)$$

unter der Voraussetzung, daß das Adsorptionsgleichgewicht stets Zeit hat, sich einzustellen. Diese Voraussetzung ist erfüllt, da bei allen Messungen der lKG diese groß sein muß gegen die sKG (sonst ist die Messung der lKG nicht möglich), da also die Flüssigkeitsmoleküle aus der Grenzschicht sehr langsam verschwinden, während sie sehr schnell hineinkommen können.

Die Gleichungen (1) und (3) sind nun nachprüfbar, am besten in ihrer logarithmierten Form,

$$\log v = \log k + n \cdot \log c \quad (1a)$$

und

$$\log v = \log k' + n \log \alpha + \frac{n}{\beta} \log c$$

oder, unter Zusammenfassung der Konstanten

$$\log v = k + m \cdot \log c, \quad (3a)$$

<sup>1)</sup> Vgl. M. VOLMER, l. c.



in der sie Geraden darstellen. Für die Richtungstangenten  $n$  bzw.  $m$  der beiden Geraden gilt:  $n$  ist positiv und eine ganze Zahl (Zahl der Moleküle im Keim),  $m$  ist positiv, aber keine ganze Zahl (wegen  $\beta$ ).

Die Volumenkonzentration  $c$  ließe sich aus der bekannten Gewichtskonzentration  $a$  berechnen nach

$$c = \frac{1000 d}{M} \cdot a, \quad (4)$$

wo  $M$  das Molargewicht der kristallisierenden Moleküle,  $d$  die Dichte des (flüssigen) Gemischs bei der Versuchstemperatur ist.  $d$  ist im allgemeinen nicht bestimmbar; man kann es, falls die Dichten der Komponenten nicht zu verschieden sind, für alle Gemische ohne merklichen Fehler konstant setzen und hat dann  $a$  direkt proportional  $c$ , so daß man statt  $c$  in die Gleichungen  $a$  einsetzen kann, ohne ihre Form zu verändern.

Betrachtet man also nun den Verlauf der Kristallisationsgeschwindigkeit im idealen Zweistoffsystem, so werden bei Zusatz der zweiten Komponente die Kristallisationsgeschwindigkeiten der ersten auf logarithmischer Geraden abnehmen bis zum Eutektikum und darüber hinaus. Jenseits des Eutektikums lassen sie sich aber nicht mehr verfolgen; die sKG nicht, weil hier die sKG der anderen Komponenten gleich ist und weiter hinaus größer wird, so daß es zuerst zur Abscheidung der anderen Komponente kommt, die lKG nicht, weil hier die Störungen durch Konzentrationsänderungen während der Messung zu groß werden. Man erhält also für ein Zweistoffsystem 2 Geraden, deren Richtungstangenten im gleichen Quadranten liegen, wenn man als Koordinaten die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Konzentration des Stoffes wählt, dessen Kristallisationsgeschwindigkeit beobachtet wird. Für die lKG und für die sKG ergibt sich je ein solches Geradenpaar.

TAMMANN (l. c.) hat die lKG in den beiden Zweistoffsystemen Dinitrophenol-Acetanilid und Benzil-Azobenzol untersucht. Diese sind einfach, d. h. ohne Auftreten von Mischkristallen oder Verbindungen der Komponenten. Der Verlauf der  $\log v / \log a$  Kurven ergibt sich aus der Fig. 1 und Tabelle 1 und 2.

§ 3. Eine Bestätigung der abgeleiteten Beziehung für die sKG, für welche der Vorgang ja noch einfacher ist als bei der lKG, liegt nicht vor. Es wurde versucht, sie an dem Zweistoffsystem Palmitinsäure/Stearinsäure zu erhalten.

Tabelle 1.

Gemisch: Dinitrophenol-Acetanilid.

I. Dinitrophenol:  $\log v = 6,38 \log a - 4,13$  (max. KG).  
II. Acetanilid:  $\log v = 6,35 \log a - 4,88$  ( " " ).

$\log v_I$		$\log a$ (a in %)	$\log v_{II}$	
beob.	ber.		beob.	ber.
0,3	0,33	0,70	—	—
0,8	0,84	0,78	0,2	0,13
1,3	1,30	0,85	0,35	0,52
1,5	1,61	0,90	0,9	0,84
1,95	1,93	0,95	1,1	1,16
—	—	1,00	1,55	1,47

Tabelle 2.

Gemisch: Benzil-Azobenzol.

III. Benzil:  $\log v = 6,48 \log a - 4,10$  (max. KG als Mittel aus KG<sub>30°</sub> u. KG<sub>50°</sub>).  
IV. Azobenzol:  $\log v = 9,50 \log a - 7,02$  (KG bei 30°).  
V. „  $\log v = 6,96 \log a - 4,24$  (KG bei 50°).

$\log a$	$\log v_{III}$		$\log v_{IV}$		$\log v_V$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0,70	0,4	0,44	—	—	—	—
0,78	1,0	0,96	1,2	1,19	0,4	0,41
0,85	1,4	1,41	1,7	1,78	1,0	1,06
0,90	1,8	1,73	2,0	2,02	1,6	1,53
0,95	2,0	2,06	2,4	2,37	2,0	2,01

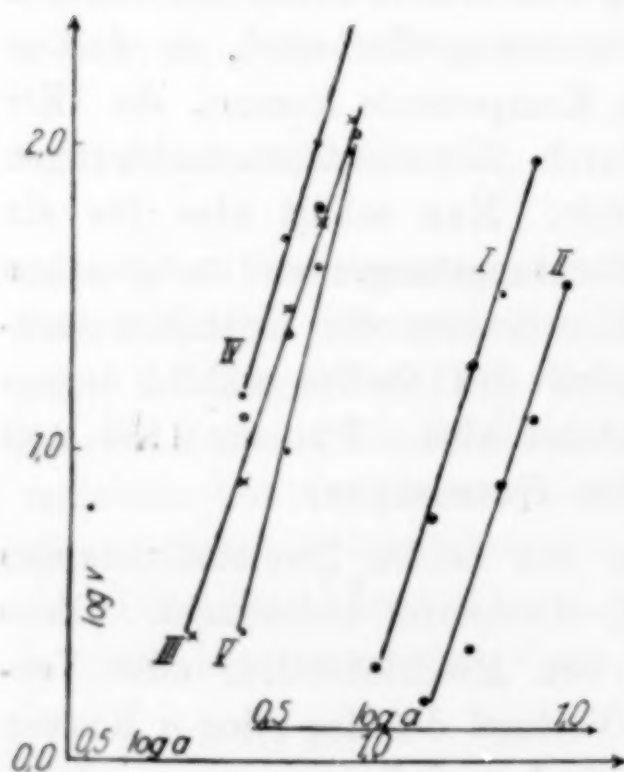


Fig. 1.

Die Messungen erfolgten in Anwendung der TAMMANN'schen Methoden wie folgt:

Die Gemische aus Palmitin- und Stearinsäure (durch Hochvakuumdestillation [HOLDE]<sup>1)</sup> aus reinsten MERCK-Präparaten erhalten) werden in gut gereinigten Glasröhrchen aus Jenaer Glas eingeschmolzen. Diese sind etwa 20 cm lang und haben etwa 4 mm lichte Weite. In ihnen ist durch zwei eingezätzte Ringmarken ein möglichst gleiches Volumen abgegrenzt (in möglichst gleicher Entfernung von der unteren Spitze).

Die Menge der Substanz ist ebenfalls in allen Röhrchen möglichst dieselbe, etwa 1,2 g.

<sup>1)</sup> D. HOLDE, Handb. d. Fette u. Öle, 6. Aufl., S. 534.



Zur Messung kommen die Röhrchen zunächst einige Minuten in siedendes Wasser, wo die Substanz schmilzt und werden dann in einen Thermostaten mit Glaswänden gebracht. Hier wird die Zeit gemessen, welche vom Eintauchen des Röhrchens bis zum Sichtbarwerden des ersten Kerns im abgegrenzten Volumen verstreicht. (Die Unregelmäßigkeiten, die durch ungleiche Form der unteren Spitze bedingt sind, werden so weitgehend ausgeschaltet.) Es werden so zunächst alle Röhrchen bei einer bestimmten Temperatur mehrmals durchgemessen, dann die Temperatur verändert und wieder gemessen. Die Temperaturen werden von etwa  $0,2-20^{\circ}$  Unterkühlung geändert, die Zeiten variieren dabei von  $10^4-3$  Sekunden. Die Übereinstimmung der einzelnen Messungen ist am besten zwischen etwa 10 und 200 Sekunden. Bei sehr niedrigen Zeiten ist die zur Temperatureinstellung erforderliche Zeit nicht zu vernachlässigen.

Das Reziproke der so als Mittel über eine Anzahl (2—20 Werte) gefundenen Zeit (nach OTHMER „Kristallisationszeit“) wird als Geschwindigkeit der Bildung des (ersten) Kerns aufgetragen.

Diese Art der Messung der sKG, welche zuerst OTHMER<sup>1)</sup> angibt, hat hier praktische und theoretische Vorteile. Die praktischen liegen in der Überlegenheit der Zeitmessung über die Zählung der Kerne hinsichtlich der Genauigkeit über einen großen Meßbereich und damit hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Resultate (bei Gläsern, d. h. isotropen Stoffen, die unter die Temperatur maximaler Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlt sind, ist die Zählung unentbehrlich, weil die Kerne entwickelt werden müssen). Theoretische Vorteile sind folgende: einmal wird, wenn nur das Auftreten des ersten Kerns zur Beobachtung kommt, jede Konzentrationsverschiebung vermieden und jede etwaige Beeinflussung durch die Kristalloberfläche. Ferner kann man bei Temperaturen, bei denen die Abscheidung mehrerer Komponenten des Gemischs möglich ist (z. B. untereutektischen) angeben, welcher Stoff den Keim gebildet haben muß: nämlich der mit der bei der gegebenen Konzentration und Temperatur größten sKG. Damit kann man unter Umständen die sKG eines bestimmten Stoffes auch bei tieferen Temperaturen messen, bei denen etwa auch Kristalle eines anderen Stoffes in der Schmelze stabil wären.

<sup>1)</sup> P. OTHMER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **91** (1915), 218.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Gemische erfolgte statisch in dem gleichen Röhrchen, indem diese längere Zeit im — innerhalb  $0,1^{\circ}$  konstanten — Thermostaten blieben, nachdem in ihnen einige Kristalle erzeugt worden waren. Die angegebenen Zahlen sind auf  $\pm 0,2^{\circ}$  genau.

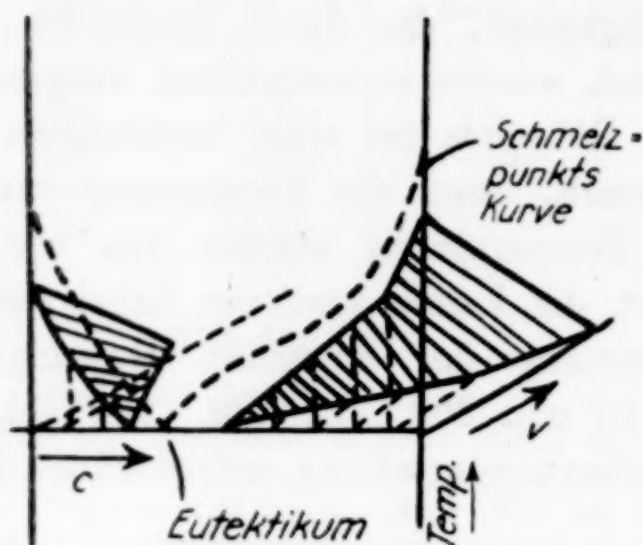


Fig. 2.

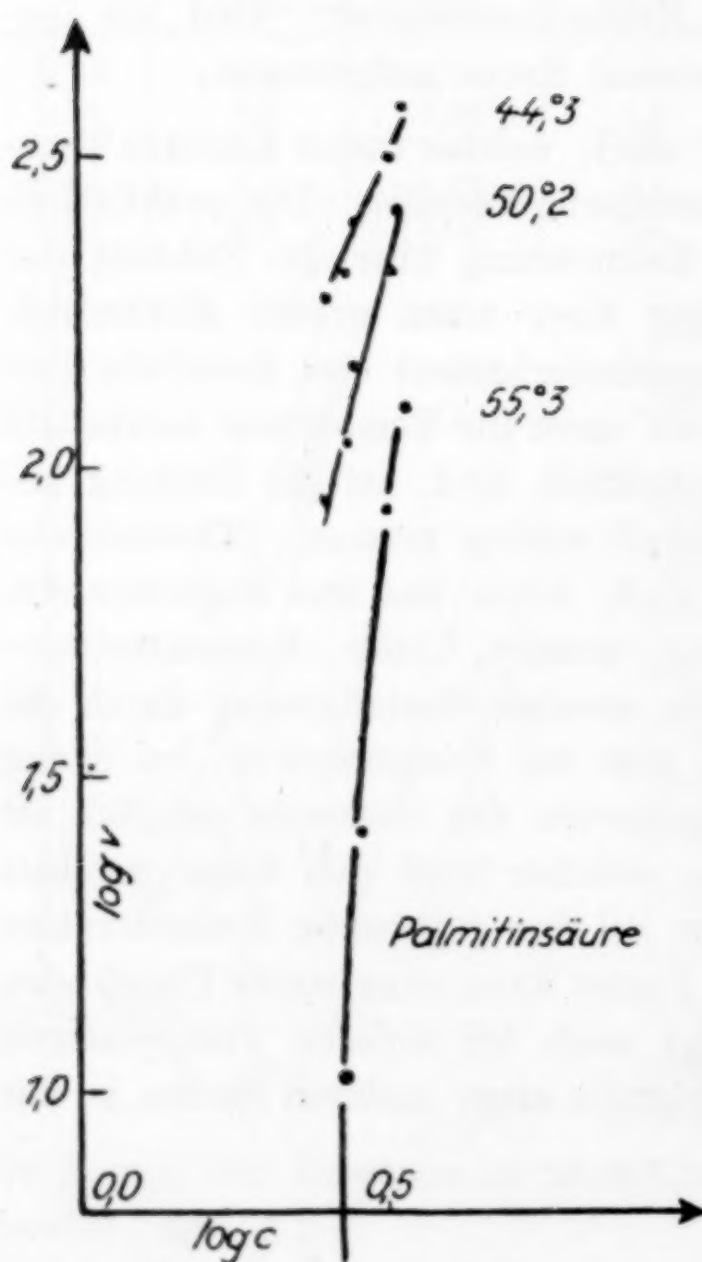


Fig. 3.

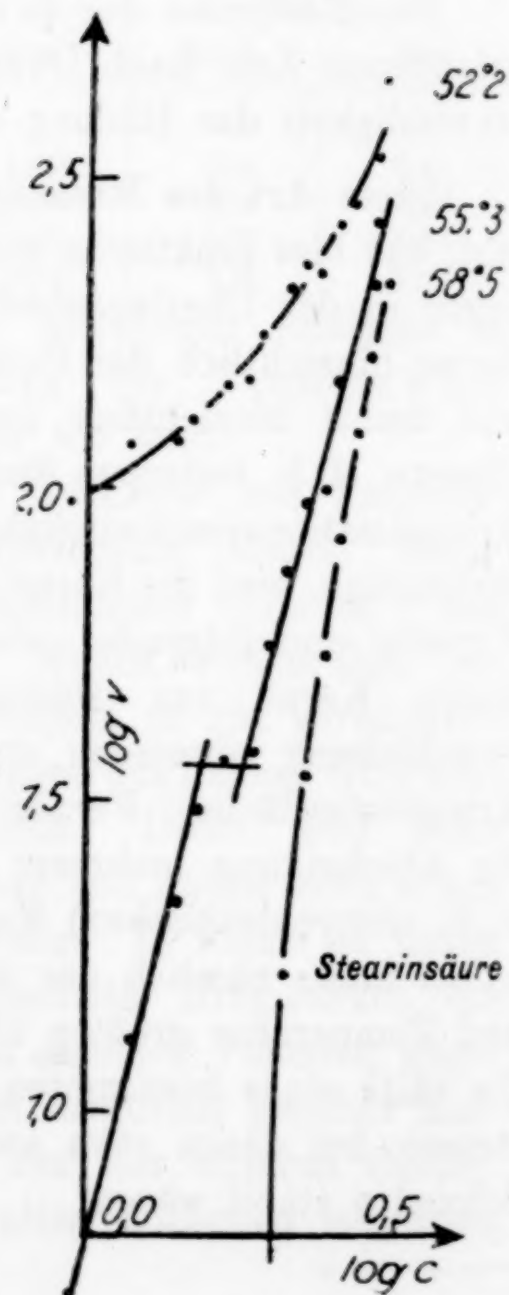


Fig. 4.



**Tabelle 3.**  
 **$v$  in reziproken Sekunden  $\times 10^3$ .**

[illegible]

Die gesamten Messungen von  $v$  in Abhängigkeit von  $T$  und  $a$  sind in Fig. 2 (schematisch) und in Tabelle 3 wiedergegeben. Zur späteren Umrechnung von  $a$  auf  $c$  nach (4) ist  $d = 0,858$  benutzt als Mittelwert für das ganze Gebiet.

Aus der Fig. 3 Kurve 50<sup>02</sup> ersieht man nun, daß bei der Abscheidung der Palmitinsäure die durch Gleichung (1a) geforderte logarithmisch-lineare Beziehung zwischen  $v$  und  $c$  zugleich mit der Ganzzahligkeit des Richtungstangens (4,00)<sup>1)</sup> offenbar unter geeigneten Bedingungen vorhanden ist. Es zeigt sich aber, daß dies offensichtlich nur im

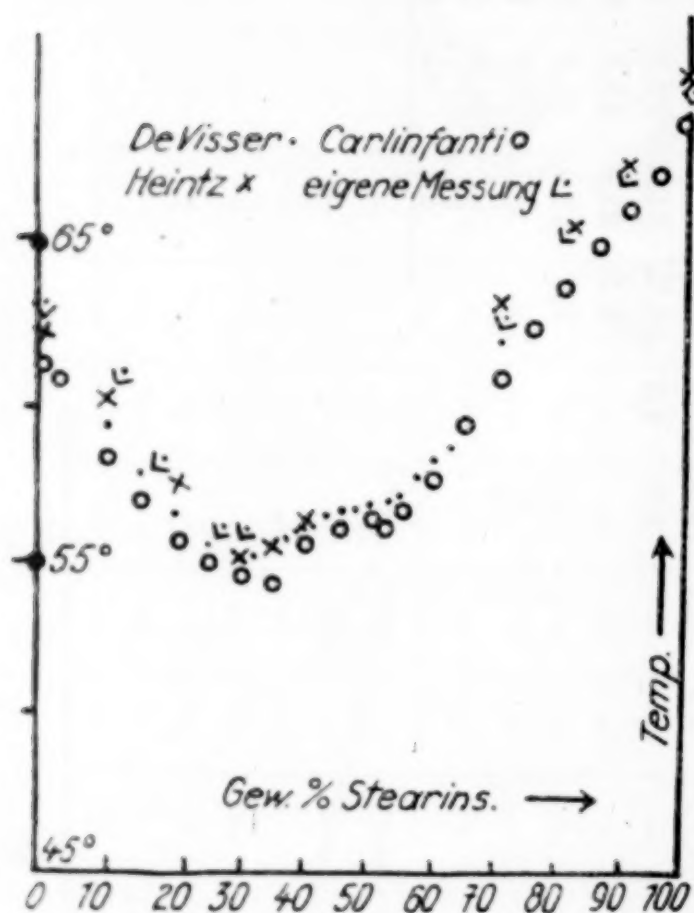


Fig. 5.

Grenzfall so ist, indem einmal die Gerade nur bei einer bestimmten Temperatur vorhanden ist, während die Kurven im allgemeinen gekrümmt sind (Fig. 5b); diese gekrümmten Isothermen gehen aber ersichtlich für den Fall hoher Konzentration wieder in Geraden mit dem Richtungstangens 4,00 über.

Ganz analoge Verhältnisse sieht man bei der Abscheidung der Stearinsäure aus ihrem Gemisch mit  $P$ . Fig. 4 zeigt in Kurve 55<sup>03</sup> wieder die bei geeigneter Temperatur zu beobachtende Gerade (hier kompliziert durch eine Unstetigkeit

bei  $\log v = 1,55$ ), und wieder einige Isothermen, deren Krümmung sich völlig analog zu  $P$  mit der Temperatur ändert, und deren Tangente bei hoher Konzentration auch wieder sich dem Richtungstangens der Geraden, nämlich 4,0 nähert.

Das Auftreten derartiger Abweichungen von den einfachen Verhältnissen der Gleichung (1a) muß sich aus den individuellen Komplikationen des untersuchten Zweistoffsystems herleiten lassen, durch welche die für (1a) die Voraussetzung bildende Proportionalität zwischen der Konzentration der kristallisierbaren Moleküle (der „Aktivität“) und  $c$  (der Konzentration der Moleküle der einen Kom-

<sup>1)</sup> Die mittleren Kurven der Figg. 3 und 4 sind als Geraden mit  $n = 4,00$  durch die beobachteten Punkte bezeichnet.



ponente) ersetzt wird durch andere — ebenfalls gesetzmäßige, aber kompliziertere — Beziehungen.

Über das Zustandsdiagramm findet sich bisher folgendes angegeben:

a) Die Schmelzpunktdiagramme von HEINTZ<sup>1)</sup>, DE VISSER<sup>2)</sup>, LEVI-MALVANO und CARLINFANTI<sup>3)</sup> (Fig. 3). Diese lassen das Auftreten einer Verbindung aus gleichen Anzahlen Molekülen Palmitinsäure (*P*) und Stearinsäure (*S*) vermuten. Für deren kongruentes Schmelzen glauben CARLINFANTI und LEVI-MALVANO in ihrem Schmelzpunktdiagramm einen Beweis gewonnen zu haben, doch ist das von ihnen gefundene Maximum bisher noch nicht bestätigt worden und ferner liegen die Schmelzpunkte der von ihnen verwandten Ausgangssubstanzen viel niedriger als HEINTZ und DE VISSER für ihre Präparate angeben.

b) Auf Grund von Untersuchungen der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung der Fettsäuren kommen WAENTIG und PESCHECK<sup>4)</sup> zu der Annahme eines Gleichgewichtszustandes nach der Gleichung



dieser soll nicht sehr von der Temperatur abhängig sein.

c) Hinsichtlich des Auftretens von Mischkristallen im System *PS* gibt DE VISSER<sup>5)</sup> das Vorhandensein einer „festen Lösung“ bei 47,5% Stearinsäure an. CARLINFANTI spricht vom Auftreten einer Mischkristallreihe aus *S* und der Additionsverbindung und dreier Reihen aus *P* und der Verbindung.

Ein Versuch, die — zweifellos völlig gesetzmäßige — Beziehung zwischen den beschriebenen Abweichungen der *sKG/c/T*-Kurven einerseits, des Zustandsdiagramms andererseits von der Norm abzuleiten, erscheint noch verfrüht. Will man dies tun — und damit eventuell die Messung der *sKG* zu einem Hilfsmittel der thermischen Analyse machen — so muß man schrittweise von einfacheren zu komplizierteren Systemen übergehen. Während dies für die theoretische Betrachtung keine Schwierigkeit bietet, liegt zur experimentellen Kontrolle bzw. Belegung noch kein Material vor, so daß auch über die im vorliegenden System bestehenden Zusammenhänge nicht gesprochen werden soll. Immerhin kann angedeutet werden, daß die Unstetigkeit der Geraden der Fig. 4 I durch die

<sup>1)</sup> HEINTZ, *Journ. prakt. Chem.* **66** (1855), 1.

<sup>2)</sup> LEO DE VISSER, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **17** (1898), 182.

<sup>3)</sup> M. LEVI-MALVANO u. E. CARLINFANTI, *Gaz. chim. ital.* **39** [II] (1909), 353.

<sup>4)</sup> P. WAENTIG u. G. PESCHECK, *Z. phys. Chem.* **93** (1919), 568.

<sup>5)</sup> LEO DE VISSER, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **17** (1898), 343.

von DE VISSER, sowie von CARLINFANTI und LEVI-MALVANO beschriebene Mischkristallreihe bei etwa 50 Mol-% bedingt und erklärbar sein dürfte, während man für die Krümmung der anderen Isothermen vielleicht die mit den Komponenten im konzentrationsabhängigen Gleichgewicht stehende Verbindung *PS* gemäß WAENTIG und PESCHEK verantwortlich machen kann.

Nach dem Gesagten wäre es vielleicht lohnend, nach einfacheren Zweistoffsystemen mit bequem und reproduzierbar meßbaren KGG zu suchen. Äußere Umstände zwingen dazu, hierauf zu verzichten, und so als einzigen nicht sehr befriedigenden Beleg das Stearin-Palmitinsäure-Gemisch anzugeben.

Aus den Richtungstangenten der beiden Geraden der Fig. 3 u. 4 ergibt sich nach der Gleichung (1a) für Palmitinsäure und Stearinsäure die Zahl der zum Keim zusammentretenden Moleküle der Schmelze zu 4, die der einfachen Moleküle also wahrscheinlich zu 8, während röntgenographische Bestimmungen von BECKER und JAHNKE<sup>1)</sup> 72 Moleküle im Elementarvolumen des Kristalls annehmen lassen. Wenn diese Zahl vielleicht auch nicht ganz genau ist, so scheinen doch erheblich mehr Moleküle im Elementarvolumen zu sein als im „Keim“. Dies könnte, wie oben (S. 323) gesagt, auf der möglichen Zweidimensionalität des Keims gegenüber dem dreidimensionalen Elementarvolumen beruhen. Es muß aber offen bleiben, ob es sich hier nicht um den Zusammentritt von 4 größeren Molekülkomplexe handelt, wie sie ja nach den röntgenographischen Beobachtungen von KATZ in jeder Flüssigkeit auftreten.

§ 4. Mit den Betrachtungen der §§ 2 und 3 scheint die normale Konzentrationsabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeiten geklärt. Es bleibt etwa noch die Frage, warum die positive Katalyse der Kristallisation durch eine Grenzfläche, die bei geringer Unterkühlung so stark ist, bei sehr niedrigen Temperaturen im allgemeinen verschwindet. Man hat sich das so vorzustellen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle in der Schmelze so klein wird, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht an der Grenzfläche nicht mehr einstellen kann, so daß hier statt der Gleichgewichtskonzentration  $c$  nach Gleichung (2) zuerst die Konzentration  $c$  der Schmelze, und sehr bald mangels Nachschub der Moleküle die Konzentration 0 herrschen wird. Hierin liegt auch mit ein Grund, daß die Temperaturabhängigkeiten der sKG und der lKG so verschieden vonein-

<sup>1)</sup> K. BECKER u. W. JAHNKE, *Z. phys. Ch.* 99 (1923), 271.



ander sind im Gegensatz zu der Analogie ihrer Konzentrationsabhängigkeiten.

Die Einflüsse von Zusätzen auf unterkühlte Schmelzen lassen sich klassifizieren und zum Teil der Mechanismus dieser verschiedenartigen Beeinflussung, teilweise nach dem oben Gesagten, angegeben:

a) Durch den Zusatz kann die sKG verlangsamt werden: Verdünnung der Konzentration an kristallisierbaren, „aktiven“ Molekülen.

b) Sie kann beschleunigt werden; Katalyse durch neue Grenzfläche, Überführung der sKG in eine lKG.

c) Die lKG wird verlangsamt: entweder Verdünnung in der Schmelze oder Verdrängung der kristallisierbaren Moleküle aus der Grenzfläche, mithin Verdünnung in der Grenzfläche.

Die wichtigsten, zugleich aber noch ungeklärten Fälle sind aber die folgenden:

d) Vergrößerung der lKG gegenüber der sKG durch gelöste Stoffe.

e) Vergrößerung der lKG überhaupt durch gelöste Stoffe.

Wenn man hier nicht Viscositätsänderungen der Schmelze verantwortlich machen will (welche aber wohl nur ein Indiz chemischer Veränderungen sind), so wird man für diese beiden Punkte individuelle chemische Beeinflussungen anzunehmen haben und keine so allgemeine Deutung finden können, wie die reaktionskinetische der Punkte a), b) und c).

### Zusammenfassung.

1. Es werden durch reaktionskinetische Überlegungen unter Heranziehung der VOLMER'schen Theorie des Kristallwachstums Beziehungen abgeleitet zwischen der Größe der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit und des spontanen Kristallisationsvermögens (Keimbildungsgeschwindigkeit) in unterkühlten Schmelzen einerseits, der Konzentration andererseits. Es zeigt sich, daß diese Beziehungen gewisse Analogien zueinander haben, im Gegensatz zu den so verschiedenen Temperaturabhängigkeiten beider Größen.

2. Anwendung dieser Beziehung für die lKG auf binäre einfache Gemische zeigt diese in bester Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von TAMMANN und BOTSCHWAR.

3. Eine Prüfung dieser Beziehung für die sKG durch Messung am binären System Palmitinsäure–Stearinsäure zeigt, daß sie im

Grenzfall des einfachen Systems sicherlich gilt, daß sie aber für das vorliegende, komplizierte System in nicht sehr übersichtlicher Weise zu modifizieren ist.

4. Durch diese Überlegungen werden von dem wichtigen Problem der Beeinflussung der Kristallisation unterkühlter Schmelzen durch Zusätze (Mineralisatoren) die einfachsten Fälle abgetrennt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. W. EITEL für die Ermöglichung dieser Untersuchung durch Rat und Tat, Herrn Prof. H. FREUNDLICH für liebenswürdige Beratung meinen Dank abzustatten.

*Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1928.



## Elektrochemische Reduktion fester Elektroden.

### III. Mitteilung.

#### Zur Kenntnis der Chromite.

Von KURT FISCHBECK und ERICH EINECKE.

Mit 5 Figuren im Text.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> berichteten wir über das elektrochemische Verhalten der Chromite. Es war gefunden worden, daß diese als Pulver bei kathodischer Polarisation in verdünnter Schwefelsäure zu Chromsäure oxydiert werden. Dieses eigentümliche Verhalten konnte durch den Nachweis von Zwischenelektroden aufgeklärt werden. Die in den Elektrolyten eingebetteten Chromitpartikel entwickeln auf ihrer der Anode zugewandten, negativen Seite Wasserstoff und auf der der Kathode zugewandten, positiven Seite Chromsäure und Sauerstoff. Spezielle Untersuchungen an zusammengeschmolzenen Stücken aus Kupfer-(1)-chromit hatten ergeben, daß die Chromsäurebildung am positiven Pol der Chromitteilchen erfolgte. Dieselbe Beobachtung war am synthetischen Eisen-(2)-chromit gemacht worden. Entgegengesetzt verhielt sich indessen natürlicher Chromeisenstein. Dieser lieferte auch in derben Stücken stets am negativen Pol Chromsäure. Wir machten es uns zur Aufgabe, die Ursachen dieser merkwürdigen Erscheinung aufzufinden.

Es wurde zunächst festgestellt, mit welchem Wirkungsgrad bei anodischer und kathodischer Polarisation von synthetischen Chromiten die Oxydation zu Chromsäure bzw. die kathodische Reduktion erfolgte. Die Chromitelektrode *c* (Fig. 1), ein mit Siegelack *S* und Wachs in das Glasrohr *a* eingekittetes Chromit-

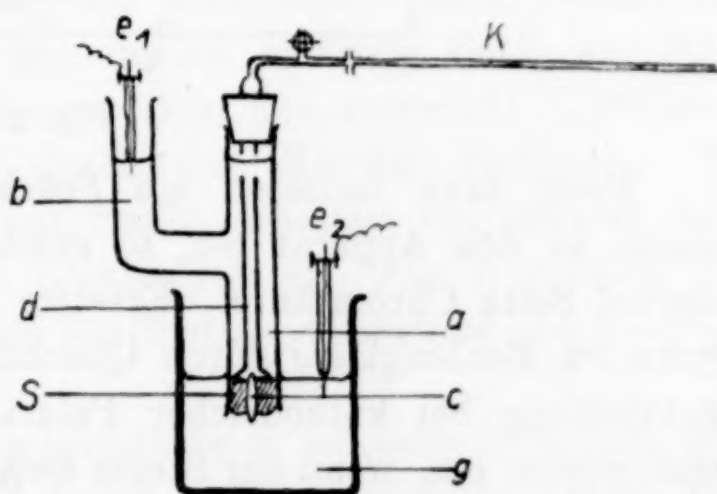


Fig. 1.

<sup>1)</sup> K. FISCHBECK u. E. EINECKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 167 (1927), 21.

stückchen bildet die Verbindung zwischen dem Elektrolyten<sup>1)</sup> im Becherglas *g* und im Rohr *a*. Die Platinelektroden *e*<sub>1</sub> und *e*<sub>2</sub> stellen die Verbindung mit einer Stromquelle her. Die kleinen, an der Spitze von *c* entwickelten Gasmengen wurden mittels eines Sperrtropfens in der Capillaren *K* gemessen.

Bei anodischer Oxydation der Spitze von *c* im Glasrohr *a* erhält man nur geringe O<sub>2</sub>-Mengen. Die Oxydation zu Chromsäure erfolgt mit großem Nutzeffekt. An der Kathode wird nahezu die dem Stromdurchgang äquivalente Wasserstoffmenge entwickelt. In Fig. 2 ist der Nutzeffekt, d. h. der zur Oxydation oder Reduktion der Elektrode verbrauchte Bruchteil des Stromes in Prozenten dargestellt. Zur Untersuchung kam wegen seiner guten Leitfähigkeit der Cu-(1)-chromit.

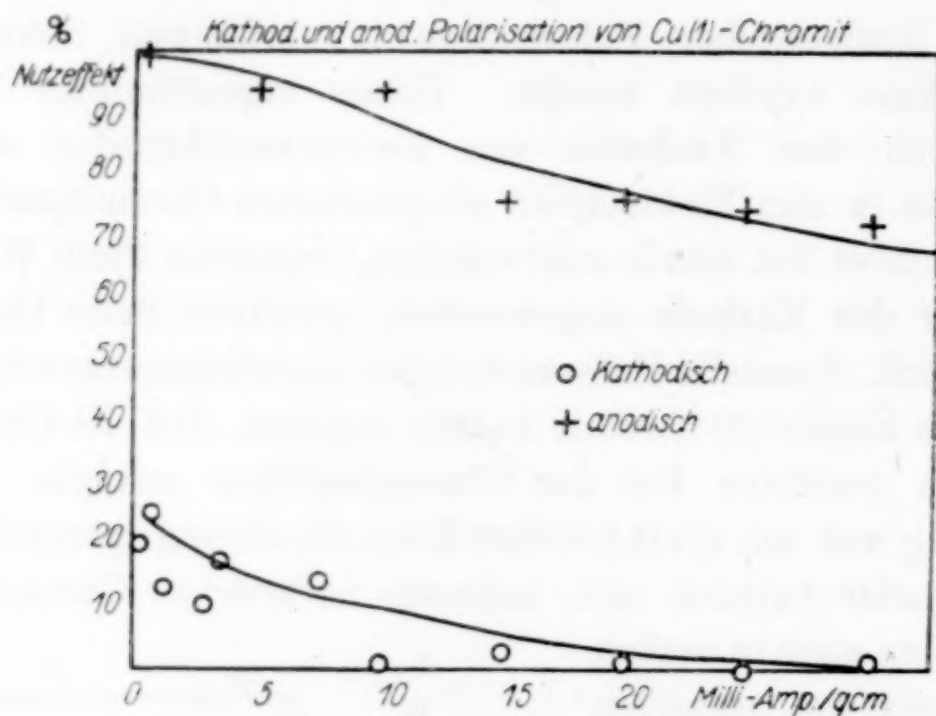


Fig. 2.

Setzt man indessen ein Stück des natürlichen Chromeisensteins in den Apparat ein, so entstand auf der kathodisch polarisierten Seite Chromsäure. Ersetzte man aber weiter den Elektrolyten im Becherglas *g* durch Quecksilber, so blieb die Chromsäureentwicklung bei kathodischer Polarisation des Chromites aus. Sie trat wieder ein, wenn der Strom umgeschaltet, der Chromit anodisch polarisiert wurde. In Verbindung mit Quecksilber als Stromzuleitung verhält sich der Chromeisenstein also normal. Die Chromsäure entsteht durch anodische Polarisation.

Wir vermuteten nun, daß die Chromsäure auch dann anodisch gebildet wird, wenn der Chromit als Zwischenelektrode fungiert,

<sup>1)</sup> 2 % iger Schwefelsäure.



daß dieselbe jedoch unter dem Einfluß des Spannungsgefälles durch das Mineral diffundiert und an der kathodisch polarisierten Seite austritt.

Der Chromeisenstein wird wie Eisenoxyd und Chromoxyd positiv gegen Wasser geladen sein. Ein Versuch in verdünnter Schwefelsäure zeigte tatsächlich eine Kataphorese von suspendierten Chromitteilchen an die Kathode. Der Elektrolyt wird also durch die Poren des Chromeisensteins hindurch an die Anode wandern und so die ebenfalls auf die Anode hingerichtete Wanderung der Chromationen durch die Poren beschleunigen. Wir konnten in der Tat den Nachweis der Porosität des natürlichen Chromeisensteins erbringen.

Um Bedenken hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des Minerals hinwegzuräumen, wurde dieses analysiert. Neben Eisen und Chrom konnten jedoch nur geringe Mengen Aluminium, Magnesium und Mangan nachgewiesen werden. Überdies verhielt sich ein Chromit aus Norwegen ebenso wie ein solcher aus Kleinasien.

Ein Chromitscheibchen *c* von etwa  $\frac{1}{2}$  cm<sup>2</sup> Fläche 2 mm Stärke wurde mittels Siegelack und Wachs *w* auf ein Glasrohr *r* dicht aufgekittet. Das so geschlossene Rohr wurde mit  $\frac{1}{2}$  0/0iger Salzsäure gefüllt und in ein Bechergläschen *b* mit 2 0/0iger Schwefelsäure getaucht (Fig. 3).

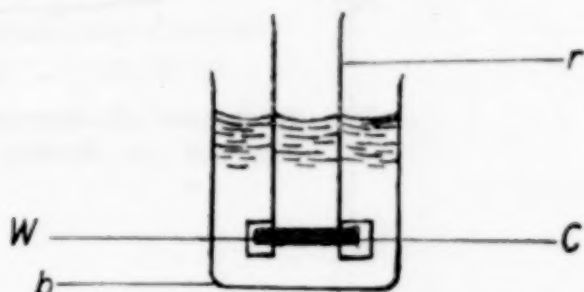


Fig. 3.

Von Zeit zu Zeit wurden dem Röhrchen *r* unter Benutzung eines Capillarhebers Proben entnommen und mit BaCl<sub>2</sub> auf SO<sub>4</sub>-Ionen geprüft. In der Tat zeigte sich das erwartete Verhalten. Die Schwefelsäure diffundiert durch das Mineral hindurch. Es wurden deutliche Trübungen von BaSO<sub>4</sub> erhalten, die mit der Zeit zunahmen. Bei gleichzeitiger Elektrolyse (vgl. Fig. 1) erfolgte die Diffusion erheblich rascher, wenn der Strom die Richtung  $e_1(+)$ — $e_2(-)$  hatte.

Die Leitfähigkeit des Chromeisensteins ist außerordentlich gering. Ein Stückchen von 3—4 cm<sup>3</sup> Größe gestattete unter Anwendung einer Spannung von 220 Volt einen Stromdurchgang von ungefähr 1 Milliampere, wonach sich dessen Widerstand zu etwa  $22 \cdot 10^4$  Ohm berechnet.

Es war zu erwarten, daß die Leitfähigkeit zunehmen würde, wenn es gelang, die Poren mit einem Leiter zu füllen. Dies konnte am einfachsten dadurch erreicht werden, daß das Mineral in ver-

dünnter Schwefelsäure gekocht wurde. Nach dem Erkalten wurde der Chromit aus der Säure entfernt und mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der  $\text{SO}_4$ -Reaktion gewaschen. Die gut getrockneten Stücke von etwa  $3 \text{ cm}^3$  Größe wurden wieder als Zwischenelektrode (Fig. 1) eingekittet und auf ihre Leitfähigkeit geprüft. Der Widerstand war auf  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{8}$  des ursprünglichen Wertes gesunken.

Nach WEIGEL<sup>1)</sup> ist die von BRAUN<sup>2)</sup> und BERNFELD<sup>3)</sup> an verschiedenen Sulfiden beobachtete Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Richtung, Intensität und Dauer des elektrischen Stromes auf die Veränderung des Elektrolyten in den Capillaren zurückzuführen.

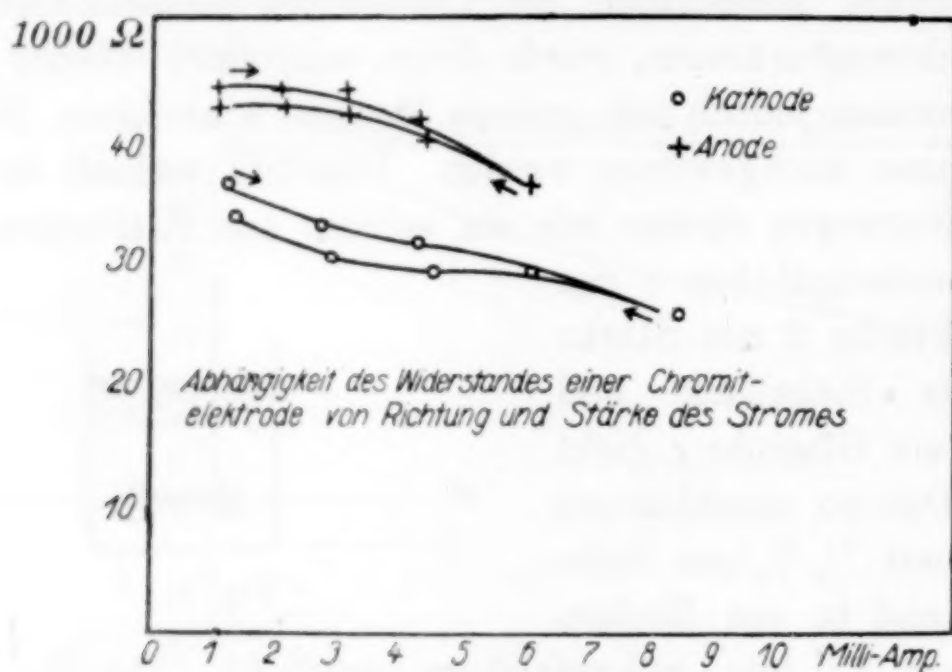


Fig. 4.

Diese Eigenschaften bieten also umgekehrt die Möglichkeit, die Porosität eines unbekannten Stoffes zu erkennen.

Wir studierten deshalb die Veränderlichkeit der Leitfähigkeit sowohl an der Zwischenelektrode (Fig. 1) als auch bei einfacher kathodischer oder anodischer Polarisation. In den beiden letzteren Fällen wurde die Schwefelsäure in dem Bechergläschen *b* durch Quecksilber ersetzt. Die Messungen der Stromstärke wurden rasch nach je 5 Minuten Pause vorgenommen, um eine Erwärmung des Elektrolyten in den Capillaren des Chromites zu verhindern. Fig. 4 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Widerstand und Stromstärke bei einseitiger Polarisation. Der Widerstand ist bei katho-

<sup>1)</sup> WEIGEL, *N. Jahrb. f. Min. Beil.* **21** (1907), 325.

<sup>2)</sup> BRAUN, *Pogg. Ann.* **153** (1874), 556; *Wied. Ann.* **1** (1877), 95; **4** (1878), 476; **19** (1883), 340.

<sup>3)</sup> *Z. phys. Chem.* **25** (1898), 46.



discher Polarisierung offenbar kleiner als bei anodischer und nimmt in beiden Fällen mit wachsender Stromstärke ab. Den Widerstand des Chromites als Zwischenelektrode in Abhängigkeit von der Stromstärke zeigt Fig. 5. Der Widerstand wurde aus der Stromstärke und Spannung berechnet, nachdem sich gezeigt hatte, daß die mit Wechselstrom und WHEATSTONE'scher Brücke ermittelten Werte nur unwesentlich verschieden waren. Daraus geht hervor, daß nicht galvanische Polarisierung die Ursache der Widerstandsänderung ist. Beim Auftreten von gegen elektromotorischen Kräften müßte der mit Wechselstrom bestimmte Widerstandswert kleiner sein als der nach dem OHM'schen Gesetz berechnete.

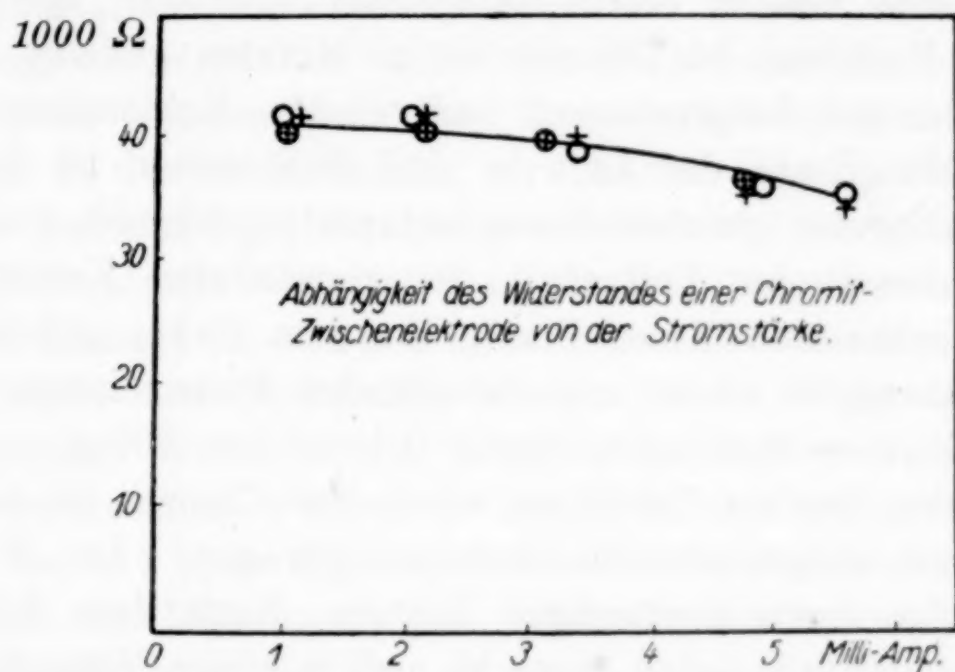


Fig. 5.

Der Verlauf der Widerstandskurven hängt von unübersehbaren Zufälligkeiten ab und ist auch unter Benutzung ein und desselben Stückes nicht reproduzierbar. Die Figg. 4 und 5 geben typische Beispiele an. Im allgemeinen ist der Widerstand bei kathodischer Polarisierung kleiner als bei anodischer. Die Ursache dieser Erscheinung ist in der Veränderlichkeit des Elektrolyten und der Menge des Gases in den Poren zu suchen. Temperatureinflüsse können nicht hineinspielen, da der Strom nur während der Messung des Widerstandes floß und diese 2—3 Sekunden dauerte. Die Temperaturerhöhung pro Sekunde kann bei 5 Milliampere, 220 Volt und 20 g Chromit höchstens  $0,065^{\circ}\text{C}$  pro Sekunde betragen.

Was die zeitliche Änderung des Widerstandes angeht, so ist zu bemerken, daß der Widerstand nach anfänglicher Abnahme in den ersten Minuten bei längerer Dauer bis zu einigen Stunden auf

dünnter Schwefelsäure gekocht wurde. Nach dem Erkalten wurde der Chromit aus der Säure entfernt und mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der  $\text{SO}_4$ -Reaktion gewaschen. Die gut getrockneten Stücke von etwa  $3 \text{ cm}^3$  Größe wurden wieder als Zwischenelektrode (Fig. 1) eingekittet und auf ihre Leitfähigkeit geprüft. Der Widerstand war auf  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{8}$  des ursprünglichen Wertes gesunken.

Nach WEIGEL<sup>1)</sup> ist die von BRAUN<sup>2)</sup> und BERNFELD<sup>3)</sup> an verschiedenen Sulfiden beobachtete Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Richtung, Intensität und Dauer des elektrischen Stromes auf die Veränderung des Elektrolyten in den Capillaren zurückzuführen.

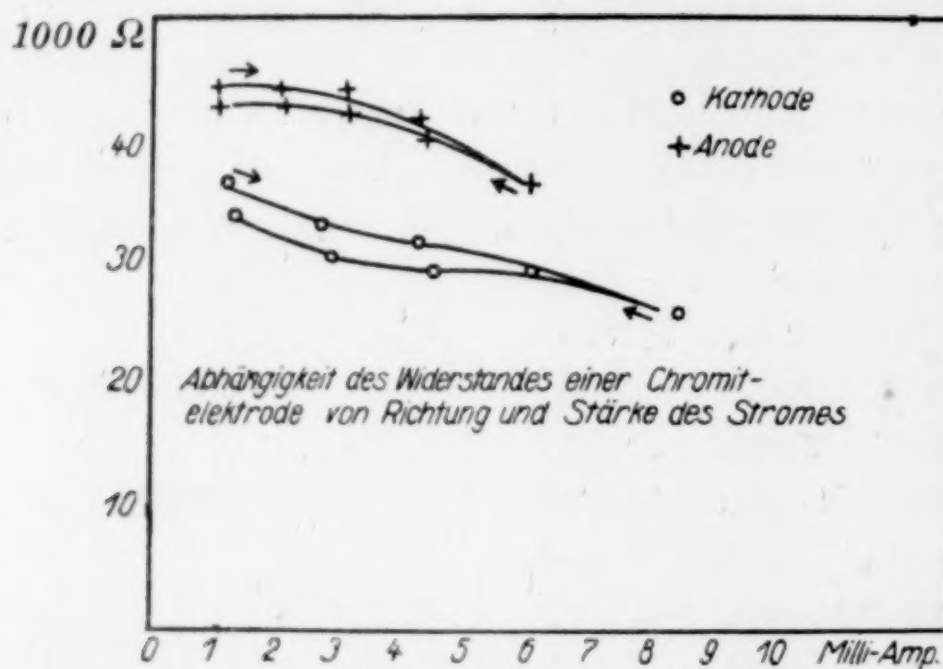


Fig. 4.

Diese Eigenschaften bieten also umgekehrt die Möglichkeit, die Porosität eines unbekannten Stoffes zu erkennen.

Wir studierten deshalb die Veränderlichkeit der Leitfähigkeit sowohl an der Zwischenelektrode (Fig. 1) als auch bei einfacher kathodischer oder anodischer Polarisierung. In den beiden letzteren Fällen wurde die Schwefelsäure in dem Bechergläschen *b* durch Quecksilber ersetzt. Die Messungen der Stromstärke wurden rasch nach je 5 Minuten Pause vorgenommen, um eine Erwärmung des Elektrolyten in den Capillaren des Chromites zu verhindern. Fig. 4 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Widerstand und Stromstärke bei einseitiger Polarisierung. Der Widerstand ist bei katho-

<sup>1)</sup> WEIGEL, *N. Jahrb. f. Min. Beil.* **21** (1907), 325.

<sup>2)</sup> BRAUN, *Pogg. Ann.* **153** (1874), 556; *Wied. Ann.* **1** (1877), 95; **4** (1878), 476; **19** (1883), 340.

<sup>3)</sup> *Z. phys. Chem.* **25** (1898), 46.



discher Polarisation offenbar kleiner als bei anodischer und nimmt in beiden Fällen mit wachsender Stromstärke ab. Den Widerstand des Chromites als Zwischenelektrode in Abhängigkeit von der Stromstärke zeigt Fig. 5. Der Widerstand wurde aus der Stromstärke und Spannung berechnet, nachdem sich gezeigt hatte, daß die mit Wechselstrom und WHEATSTONE'scher Brücke ermittelten Werte nur unwesentlich verschieden waren. Daraus geht hervor, daß nicht galvanische Polarisation die Ursache der Widerstandsänderung ist. Beim Auftreten von gegen elektromotorischen Kräften müßte der mit Wechselstrom bestimmte Widerstandswert kleiner sein als der nach dem OHM'schen Gesetz berechnete.

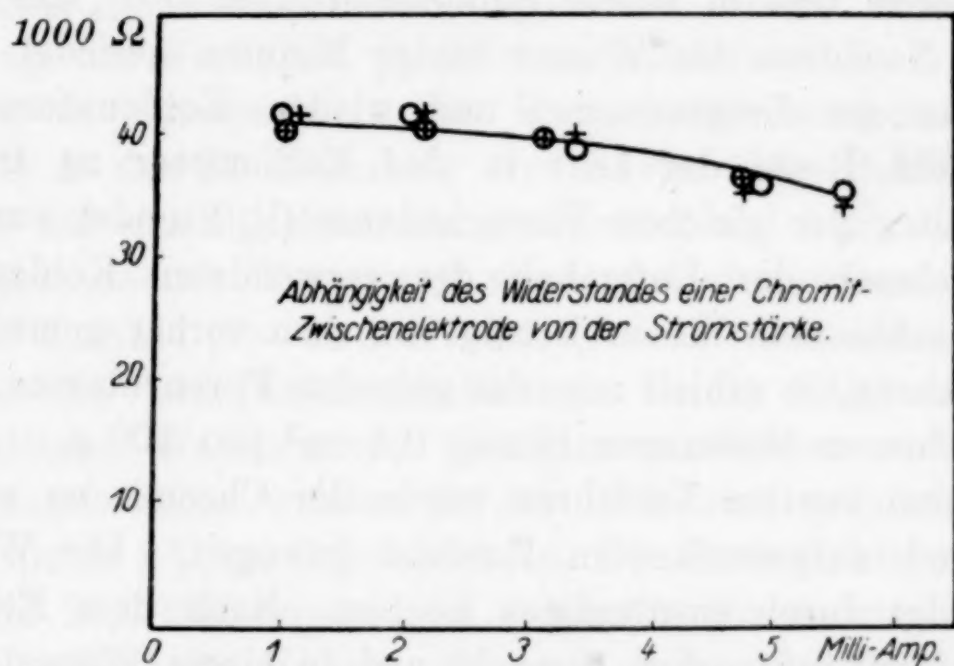


Fig. 5.

Der Verlauf der Widerstandskurven hängt von unübersehbaren Zufälligkeiten ab und ist auch unter Benutzung ein und desselben Stückes nicht reproduzierbar. Die Figg. 4 und 5 geben typische Beispiele an. Im allgemeinen ist der Widerstand bei kathodischer Polarisation kleiner als bei anodischer. Die Ursache dieser Erscheinung ist in der Veränderlichkeit des Elektrolyten und der Menge des Gases in den Poren zu suchen. Temperatureinflüsse können nicht hineinspielen, da der Strom nur während der Messung des Widerstandes floß und diese 2—3 Sekunden dauerte. Die Temperaturerhöhung pro Sekunde kann bei 5 Milliampere, 220 Volt und 20 g Chromit höchstens  $0,065^{\circ}\text{C}$  pro Sekunde betragen.

Was die zeitliche Änderung des Widerstandes angeht, so ist zu bemerken, daß der Widerstand nach anfänglicher Abnahme in den ersten Minuten bei längerer Dauer bis zu einigen Stunden auf

mehr als das Doppelte des Anfangswertes steigt (80000 Ohm). Die Poren des Minerals füllen sich mit Gas.

Geht man von stärkeren zu schwächeren Strömen über, so findet man kleinere Widerstandswerte als umgekehrt. Diese Hysteresis, wie sie die Fig. 4 zeigt, wurde gelegentlich auch an der Zwischenelektrode beobachtet.

Um eine Vorstellung von der Größenordnung des Porenvolumens zu gewinnen, wurden etwa 30 g Chromitstückchen in einem Kolben mit ausgekochtem Wasser übergossen. Durch einen Kohlensäurestrom wurde alle Luft aus dem Apparat verdrängt. Alsdann wurde die Kohlensäurezufuhr abgesperrt, mit dem Heizen begonnen und das freigewordene Gas in einem Eudiometer über 50% iger KOH aufgefangen. Nachdem das Wasser einige Minuten gesiedet hatte, wurde die Flamme fortgenommen und wieder Kohlensäure eingeleitet, um die Reste der Luft in das Eudiometer zu treiben. Unter Einhaltung der gleichen Versuchsdauer ( $\frac{1}{2}$  Stunde) wurde in einem Blindversuch der Luftgehalt der verwendeten Kohlensäure ermittelt. Brachte man diesen Betrag von dem vorher gemessenen Volumen in Abzug, so erhielt man das gesuchte Porenvolumen. Das Mittel aus mehreren Messungen betrug  $0,4 \text{ cm}^3$  pro 100 g.

Nach einem zweiten Verfahren wurde der Chromit im wassergesättigten und ausgetrockneten Zustand gewogen. Die Wasseraufnahme erfolgt durch einstündiges Kochen. Nach dem Erkalten wurde der Chromit lufttrocken gemacht und in einem Wägegglas gewogen. Nach dreistündigem Erhitzen auf  $180^\circ \text{C}$  wurde wieder gewogen. Die Differenz beider Wägungen ergibt die Porosität. Diese betrug jetzt nur  $0,15 \text{ cm}^3$  pro 100 g. Dem letzteren Resultat kommt die größere Wahrscheinlichkeit zu. Infolge des großen Druckes, unter dem die Luft in den Capillaren des Chromites steht, wird ein größeres Volumen vorgetäuscht als tatsächlich vorhanden ist.

Nach diesen Befunden ist kein Zweifel mehr an dem porösen Aufbau des natürlichen Chromites und die Wanderung der Chromationen durch das Mineral ist unschwer zu verstehen.

*Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1928.

---



## Über die elektrochemische Reduktion fester Stoffe.

### IV. Mitteilung.

### Reduktion einiger Sulfide.

VON KURT FISCHBECK UND ERICH EINECKE.

Im Anschluß an frühere Arbeiten<sup>1)</sup> über die elektrochemische Reduktion schwer löslicher Oxyde und Sulfide schien es von Bedeutung, das Verhalten unlöslicher Sulfide aus der Schwefelammongruppe zu untersuchen. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie die in der II. Mitteilung verwendete. Die Sulfide wurden als Pulver auf eine Bleielektrode geschichtet und kathodisch polarisiert. Der freiwerdende Wasserstoff wurde aufgefangen und gemessen.

1. Kobalt-(2)- und Nickel-(2)-sulfid wurden durch Fällen von Kobalt- und Nickelsulfatlösungen in der Kälte erhalten. Nach sorgfältigem Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Kohlensäurestrom wurden sie zur Reduktion gebracht. Als Elektrolyt diente 2%ige Schwefelsäure. Die Stromdichte wurde zwischen 0,5 und 20,0 Milliampere pro Quadratcentimeter variiert.

Sowohl beim Kobalt- als auch beim Nickelsulfid wurde eine Reduktion beobachtet. Es entstanden beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, während die Metalle zum Teil in Lösung gingen. Der Elektrolyt färbte sich rot bzw. grün. Der Nutzeffekt betrug in beiden Fällen anfangs 100% und sank bei 5,3 Milliamp./cm<sup>2</sup> im Laufe einiger Stunden beim CoS auf 10% und beim NiS auf 15%. Bei kleineren Stromdichten nahm der Anteil des Stromes, der Reduktionsarbeit leistet, wieder zu. Einige Werte in Tab. 1 mögen als Beleg dienen.

Tabelle 1.

Stromdichte Milliamp./cm <sup>2</sup>	Nutzeffekt in %	
	CoS	NiS
7,9	10,0	14,6
5,3	12,5	12,5
1,3	30,0	50,0
0,5	23,6	42,0

<sup>1)</sup> K. FISCHBECK u. E. EINECKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **167** (1927), 32.

2. Zinkblende. Zur Verwendung kam ein deutsches Mineral unbekannter Fundstätte. Es wurde als feines Pulver auf die Bleikathode geschichtet. Obwohl die elektrische Leitfähigkeit der Zinkblende sehr klein ist, gelang es dennoch, diese durch kathodische Polarisation aufzuschließen. Es wurden größere Mengen Schwefelwasserstoff im Kathodengas und ansehnliche Zinkniederschläge aus dem Elektrolyten des Kathodenraums erhalten. Die Stromdichte betrug im Mittel 10 Milliampere pro Quadratcentimeter.

*Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1928.



## Die Verbindungen des Osmium(VIII)-oxydes.

Von F. KRAUSS.

E. FRITZMANN veröffentlicht in neuester Zeit<sup>1)</sup> einen Bericht über Versuche von TSCHUGAJEFF zur Herstellung von Verbindungen des Osmium(VIII)-oxydes, den ich nicht unwidersprochen lassen kann.

Bei den Arbeiten über Osmium und seine Verbindungen habe ich gemeinsam mit D. WILKEN<sup>2)</sup> Komplexsalze des Osmium(VIII)-oxydes hergestellt. In der Veröffentlichung besprachen wir eine Arbeit von TSCHUGAJEFF<sup>3)</sup> und äußerten uns dahin, daß der Genannte wohl keine Verbindungen des  $\text{Os}^{\text{VIII}}$  in der Hand gehabt hat.

Als Begründung gaben wir an, daß wir auf die von TSCHUGAJEFF angegebene Weise die Verbindungen nicht erhalten konnten, daß ein Teil der von TSCHUGAJEFF angegebenen Verbindungen, wie z. B. die Salze  $\text{OsO}_4 \cdot \text{RbOH}$  und  $\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$ , mit der Anschauung von WERNER über den Aufbau der Komplexverbindungen nur schwer in Einklang gebracht werden kann, und daß endlich in der Arbeit von TSCHUGAJEFF alle näheren Angaben fehlen.

In der nun vorliegenden Veröffentlichung greift E. FRITZMANN auf die Arbeit von F. KRAUSS und D. WILKEN zurück, in der, wie er schreibt, die Existenz der von TSCHUGAJEFF dargestellten Verbindungen „wenn auch in vorsichtiger Weise“ bezweifelt wurde.

E. FRITZMANN bemerkt hierzu, daß TSCHUGAJEFF seiner Zeit „aus gewohnter Vorsicht“ keine näheren Angaben veröffentlicht und daß er auf „eine sehr einfache und elegante Weise, die von den komplizierten Handhabungen von KRAUSS und WILKEN vollständig absticht“, Verbindungen des Osmium(VIII)-oxydes erhalten habe.

In der Abhandlung bringt E. FRITZMANN nun nähere Versuchsdaten, die meine damals vorsichtig geäußerten Einwendungen stützen und meine Bedenken erheblich vergrößern.

<sup>1)</sup> E. FRITZMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 172 (1928), 213.

<sup>2)</sup> F. KRAUSS u. D. WILKEN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 145 (1925), 151.

<sup>3)</sup> TSCHUGAJEFF, *Compt. rend.* 167 (1918), 162.

Zur Darstellung der Verbindung des Osmium(VIII)-oxydes mit Kaliumhydroxyd ist nach E. FRITZMANN 2 g festes (VIII)-Oxyd mit etwa 1,5 g festem Kaliumhydroxyd und 0,6 g Wasser zusammengebracht worden. Die entstandenen Kristalle wurden auf einer porösen Tonplatte abgepreßt und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Farbe der Substanz wird in der Masse als schwarz angegeben.

Hierzu ist folgendes zu bemerken: Die Methode der Darstellung der Salze hat sich der unsrigen insofern genähert, als nach den Angaben von festen Substanzen ausgegangen worden ist.

Für unmöglich halte ich es jedoch, die äußerst empfindlichen Verbindungen des Osmium(VIII)-oxydes auf einer Tonplatte im Exsiccator zu trocknen, ohne daß Zersetzung oder Reduktion eintritt! Auch bei den von E. FRITZMANN beschriebenen Versuchen ist dies der Fall, wie aus der schwarzen Farbe hervorgeht, denn die Erfahrung hat uns gelehrt, daß die in Frage kommenden Verbindungen hell gefärbt sind. Beschrieben wird von E. FRITZMANN das Salz  $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{KOH}$ , das auch wir erhalten haben, allerdings nicht als schwarze Masse, sondern in Form von rotbraunen Kristallen.

Bei den Verbindungen mit Rubidiumhydroxyd sind die Angaben von E. FRITZMANN unsicher. Im übrigen gilt auch hier das eben Gesagte. Die unrein erhaltene Verbindung  $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{RbOH}$  wird nicht näher beschrieben, dagegen eine Verbindung als feine Prismen oder Nadeln von der Farbe des roten Phosphors, in der allerdings das Verhältnis  $\text{Rb}:\text{Os} = 1,6:1$  gefunden wurde. Ferner wurde erhalten eine orangefarbene Substanz mit verschiedenartigen Kristallen, die wohl ein Gemenge darstellen; Verhältnis  $\text{Rb}:\text{Os} = 2:3$ .

Durch Umkristallisieren der Reste der beschriebenen Stoffe aus Wasser, Abpressen der erhaltenen Kristalle auf einer Tonplatte und Trocknen im Exsiccator wurde nach den Angaben in der vorliegenden Veröffentlichung eine Verbindung erhalten, die Rubidium und Osmium im Verhältnis 1,02:1 enthalten soll.

Die Existenz einer Verbindung  $\text{Rb}[\text{OsO}_4 \cdot \text{OH}]$  ist nicht wahrscheinlich. Auch ist in diesem Falle wieder offensichtlich Zersetzung eingetreten, denn die erhaltenen Kristalle werden als braune größere Tafeln beschrieben.

Beim Cäsium liegen die Verhältnisse ähnlich. Die als Verbindung der Zusammensetzung  $\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$  angesprochenen Kristalle waren zuerst gelb, wurden bei der üblichen Behandlung aber braun;



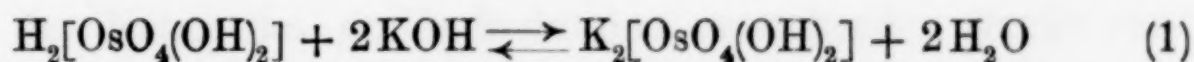
es ist also Zersetzung eingetreten, wie nicht anders erwartet werden kann. Die beschriebene gelbe Farbe stimmt mit der des einen von uns dargestellten Salzes der Zusammensetzung  $\text{Cs}_2[\text{OsO}_4 \cdot (\text{OH})_2]$  überein; die Existenz einer Verbindung  $\text{Cs}[\text{OsO}_4 \cdot (\text{OH})]$  erscheint mir wiederum unwahrscheinlich.

Endlich beschreibt E. FRITZMANN noch orangefarbene Tafeln oder Prismen, der Zusammensetzung  $2\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$ , die wie üblich behandelt wurden.

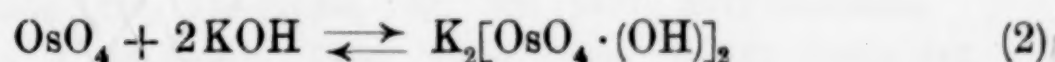
Interessant ist für die Betrachtung der ganzen Frage noch die Feststellung, daß E. FRITZMANN bei den von ihm gewonnenen Verbindungen das völlige Verschwinden des Geruches nach Osmium(VIII)-oxyd feststellt, eine Tatsache, die unserer Erfahrung nach auf eingetretene Reduktion zurückzuführen ist.

Ebenso wie TSCHUGAJEFF und E. FRITZMANN bin ich schon lange<sup>1)</sup> der Ansicht, daß das Osmium(VIII)-oxyd — dasselbe gilt für das Ruthenium(VIII)-oxyd — wenn auch nur bis zu einem sehr geringen Grade Säurecharakter hat und daß ferner die neuerdings angenommene Existenz einer Säure der Zusammensetzung  $\text{H}_2[\text{OsO}_5]$  noch der Bestätigung bedarf. Die Versuche in dieser Richtung sind wegen der Eigenschaften der (VIII)-Oxyde sehr schwierig.

Auf der anderen Seite jedoch bin ich jetzt der Meinung, daß es nicht notwendig ist, die Fragen, ob das Osmium(VIII)-oxyd Säurecharakter hat und ob es befähigt ist, Verbindungen einzugehen, zu verknüpfen, denn wegen der Möglichkeit der Bildung von Verbindungen des Osmium(VIII)-oxydes braucht diesem kein Säurecharakter zugesprochen zu werden. Wohl könnte die Reaktion als Neutralisation z. B. nach



gedacht werden, doch scheint mir in diesem Fall wahrscheinlicher, daß das koordinativ ungesättigte (VIII)-Oxyd direkt mit 2 Molen KOH reagiert, wir also den Vorgang



vor uns haben.

Auf Grund dieser Annahme halte ich es auch nicht für richtig, aus der Löslichkeit des (VIII)-Oxydes in Kalilauge Rückschlüsse auf

<sup>1)</sup> F. KRAUSS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 119 (1921), 217.

dessen Säurecharakter zu ziehen, denn diese Löslichkeit kann in der Reaktion (2) ihre Ursache haben, falls nicht sogar mit einer Reduktion gerechnet werden muß.

Zusammenfassend möchte ich zum Ausdruck bringen, daß nach den von E. FRITZMANN veröffentlichten näheren Versuchsangaben ich in meiner Ansicht, daß TSCHUGAJEFF Verbindungen des Osmium(VIII)-oxydes nicht in der Hand gehabt hat, erheblich bestärkt worden bin.

**Braunschweig**, *Chemisches Institut der Technischen Hochschule*,  
Juni 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1928.



## Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. XI.

### Bestimmung von Phosphorsäure unter Anwendung von Zink- oder Cadmiumamalgam.

VON KIN'ICHI SOMEYA.

#### Einleitung.

In der dritten Mitteilung<sup>1)</sup> ist erwähnt worden, daß bezüglich der Zusammensetzung des Ammoniumphosphormolybdats, welches bei der Bestimmung von Phosphorsäure durch das Molybdatreagens niedergeschlagen wird, durch die wichtige Arbeit von BLAIR und WHITFIELD<sup>2)</sup> gezeigt wurde, daß es eine bestimmte, durch die Formel  $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ausgedrückte Verbindung ist; daß jedoch das Oxydationsstadium, zu welchem das in der Verbindung enthaltene Molybdän durch die verschiedenen Reduktionsverfahren gebracht wird, sich je nach der verschiedenen Arbeitsweise merklich voneinander unterscheidet, und zwar so, daß bei manchen Verfahren die vollständige Überführung des Molybdäns in seine dreiwertige Form mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist.<sup>3)</sup>

Obgleich das genannte Verfahren mit einigen Unsicherheiten betreffs der Natur des durch Reduktion entstehenden Oxyds verbunden ist, welches möglicherweise für verschiedene Arbeiter ver-

---

<sup>1)</sup> K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 58. Für Apparatur und Methoden sei der Leser auf frühere Mitteilungen [K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **138** (1924), 292; **145** (1925), 168; **160** (1927), 357] verwiesen.

<sup>2)</sup> A. BLAIR u. J. WHITFIELD, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **17** (1895), 747.

<sup>3)</sup> Vgl. C. JONES, *Amer. Inst. Min. Eng.* **18** (1889), 705; A. WERNKE, *Z. analyt. Chem.* **14** (1875), 1; O. DOOLITTLE u. A. EAVENSON, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **16** (1894), 235; A. BLAIR u. J. WHITFIELD, l. c.; E. MILLER u. H. FRANK, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **25** (1903), 919; W. A. NOYES u. E. FROHMAN, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **16** (1894), 553; D. RANDALL, *Amer. Journ. Sci.* **24** [4] (1907), 313.

dessen Säurecharakter zu ziehen, denn diese Löslichkeit kann in der Reaktion (2) ihre Ursache haben, falls nicht sogar mit einer Reduktion gerechnet werden muß.

Zusammenfassend möchte ich zum Ausdruck bringen, daß nach den von E. FRITZMANN veröffentlichten näheren Versuchsangaben ich in meiner Ansicht, daß TSCHUGAJEFF Verbindungen des Osmium(VIII)-oxydes nicht in der Hand gehabt hat, erheblich bestärkt worden bin.

**Braunschweig**, *Chemisches Institut der Technischen Hochschule*,  
Juni 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1928.

---



## Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. XI.

### Bestimmung von Phosphorsäure unter Anwendung von Zink- oder Cadmiumamalgam.

VON KIN'ICHI SOMEYA.

#### Einleitung.

In der dritten Mitteilung<sup>1)</sup> ist erwähnt worden, daß bezüglich der Zusammensetzung des Ammoniumphosphormolybdats, welches bei der Bestimmung von Phosphorsäure durch das Molybdatreagens niedergeschlagen wird, durch die wichtige Arbeit von BLAIR und WHITFIELD<sup>2)</sup> gezeigt wurde, daß es eine bestimmte, durch die Formel  $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ausgedrückte Verbindung ist; daß jedoch das Oxydationsstadium, zu welchem das in der Verbindung enthaltene Molybdän durch die verschiedenen Reduktionsverfahren gebracht wird, sich je nach der verschiedenen Arbeitsweise merklich voneinander unterscheidet, und zwar so, daß bei manchen Verfahren die vollständige Überführung des Molybdäns in seine dreiwertige Form mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist.<sup>3)</sup>

Obgleich das genannte Verfahren mit einigen Unsicherheiten betreffs der Natur des durch Reduktion entstehenden Oxyds verbunden ist, welches möglicherweise für verschiedene Arbeiter ver-

<sup>1)</sup> K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 58. Für Apparatur und Methoden sei der Leser auf frühere Mitteilungen [K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **138** (1924), 292; **145** (1925), 168; **160** (1927), 357] verwiesen.

<sup>2)</sup> A. BLAIR u. J. WHITFIELD, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **17** (1895), 747.

<sup>3)</sup> Vgl. C. JONES, *Amer. Inst. Min. Eng.* **18** (1889), 705; A. WERNKE, *Z. analyt. Chem.* **14** (1875), 1; O. DOOLITTLE u. A. EAVENSON, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **16** (1894), 235; A. BLAIR u. J. WHITFIELD, l. c.; E. MILLER u. H. FRANK, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **25** (1903), 919; W. A. NOYES u. E. FROHMAN, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **16** (1894), 553; D. RANDALL, *Amer. Journ. Sci.* **24** [4] (1907), 313.

schieden sein kann, so ist doch die weitverbreitete Anwendung dieses Verfahrens wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß bei stets genau gleichbleibender Arbeitsweise die Reduktion gleichförmig ist; und daher ist die Titration eine zuverlässige Methode zur Ermittlung des gelben Niederschlags und indirekt auch der Phosphormenge. Nichtsdestoweniger ist es kaum nötig zu bemerken, daß es sicherer und sehr wünschenswert wäre, irgendeine Methode ausfindig zu machen, welche eine stets leichte und vollständige Reduktion bis zur dreiwertigen Oxydationsstufe gestattet. In der dritten<sup>1)</sup> und vierten<sup>2)</sup> Mitteilung hat Verfasser gezeigt, wie man durch Anwendung unseres Blei- oder Wismutamalgamverfahrens bei dieser Bestimmung die oben erwähnten, an manchen Arbeitsweisen haftenden Unsicherheiten betreffs der durch Reduktion erhaltenen Oxydationsstufe eliminieren kann. Der Vorteil der Blei- oder Wismutamalgam-methode besteht hauptsächlich darin, daß die Reduktion der Molybdänsäure äußerst glatt und schnell vor sich geht und immer zur streng dreiwertigen Stufe führt; der Nachteil aber ist, daß die Titration mit ziemlich verdünnter (etwa  $\frac{1}{50}$ - bis  $\frac{1}{100}$ -n) Permanganatlösung versagt, weil sich in der konz. salzsauren Lösung, in welcher die Titration ausgeführt wird, der Endpunkt nicht mit Sicherheit erkennen läßt, so daß die Anwendbarkeit der Methode nur auf eine solche Menge von Phosphormolybdat beschränkt ist, welche bequem mit  $\frac{1}{10}$  n-Permanganat titrierbar ist.

Obgleich Verfasser damals durch Verwendung von Zink- oder Cadmiumamalgam kein befriedigendes Resultat erhalten konnte, so hat ihn jedoch die wichtige Untersuchung von HAKOMORI<sup>3)</sup> in der gleichen Richtung dazu angeregt, durch eingehendere Untersuchung der Versuchsbedingungen die bei Verwendung dieser Amalgame obwaltenden Schwierigkeiten zu überwinden. Es wurde nun gefunden, daß dies experimentell möglich ist, ja daß die Verwendung dieses Zink- oder Cadmiumamalgams den großen Vorteil bietet, daß in diesem Falle die Titration des reduzierten Molybdäns sich auch mit  $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$  n-Permanganat ausführen läßt, so daß selbst eine kleine Menge Phosphorsäure mit dieser Methode gut bestimmt werden kann.

<sup>1)</sup> K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 60.

<sup>2)</sup> K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 376.

<sup>3)</sup> S. HAKOMORI, *Journ. Jap. Chem. Soc.* **43** (1922), 734; *Chem. Abstracts* **17** (1923), 1930; *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.* **16** (1927), 719.



## Versuchsteil.

Verfasser hatte bereits NAKAZONO's<sup>1)</sup> Experiment der Zinkamalgamreduktion des sechswertigen Molybdäns nachgeprüft und sein Resultat bestätigt. Da er aber nachträglich wieder bedenklich wurde, ob das dabei von ihm verwendete Molybdänoxid nicht noch eine Spur Ammoniumsalz und niederwertiges Molybdänoxid enthalten könne, stellte er daher wieder reines Molybdäntrioxid mit größerer Vorsicht her und wiederholte dieses Experiment nochmals. Das Resultat war aber dasselbe wie vorher. Er konnte auch KANO's<sup>2)</sup> Resultat betr. der Reduktion der Molybdänsäure mittelst Cadmiumamalgam bestätigen.

Reines Ammoniummolybdat wurde wie früher in einer Platinschale bis zum Oxyd gebrannt. Dieses Oxyd wurde in ein Platinschiffchen (in einigen Fällen Porzellanschiffchen) getan, welches nun in ein Porzellanrohr eingeführt und elektrisch auf 900° erhitzt wurde. Man sammelte die glänzenden sublimierten Nadelchen, welche an beiden Rändern des Rohrs hafteten. Dies wurde mit NESSLER's Reagens auf Ammoniak geprüft. Da fand man in einigen Fällen, daß es eine Spur von Ammoniumsalz enthielt, und daß außerdem eine etwas bläuliche Farbe das Vorhandensein einer Spur niedrigeren Oxyds verriet. Deshalb wurde es in ammoniakfreier Abzugskammer mit frisch destillierter Salpetersäure dauernd etwa 7—10 Tage lang digeriert. Dann wurde das Oxyd in einem Porzellanfiltertiegel filtriert, mit verdünnter destillierter Salpetersäure und danach mit frisch destilliertem Wasser gewaschen und auf 150° im Luftbad getrocknet. Schließlich wurde es in eine Platinschale übertragen und bei 250—300° etwa 3 Stunden lang erhitzt. Das auf diesem Wege erhaltene Oxyd war frei von niedrigerem Oxyd und zeigte keine qualitative Reaktion auf Ammoniak.

Das Oxyd wurde nun durch Sieden mit einer großen Quantität (50 cm<sup>3</sup>) frisch destillierten Ammoniaks (1:3) gelöst und die resultierende Lösung bis auf ein kleines Volum (5 cm<sup>3</sup>) eingedampft.<sup>3)</sup> Der Inhalt des Bechers wurde in einen mit 200—300 g Zink- oder

<sup>1)</sup> T. NAKAZONO, *Journ. Jap. Chem. Soc.* **42** (1921), 526; *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.* **14** (1925), 109; *Chem. Abstracts* **16** (1922), 1543.

<sup>2)</sup> N. KANO, *Journ. Jap. Chem. Soc.* **43** (1922), 333; *Chem. Abstracts* **16** (1920), 1818; *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.* **16** (1927), 701.

<sup>3)</sup> Dieses Verfahren ist wesentlich, da die überschüssige Menge Ammoniak die vollständige Reduktion der Molybdänsäure später in größerem oder kleinerem Umfange verhindern würde.

Cadmiumamalgam beschickten Amalgamreduktor mit Wasser hineingewaschen. Nach Hinzufügen von 5—10 cm<sup>3</sup> verdünnter (1:1) Schwefelsäure und 50 cm<sup>3</sup> Wasser wurde das resultierende Gemisch durch Schütteln mit Zink- oder Cadmiumamalgam vollständig in Kohlendioxydatmosphäre reduziert. Die dabei erhaltene Lösung ist, im Gegensatz zur Blei- oder Wismutamalgamreduktion, welche stets in konz. salzsaurer Lösung ausgeführt wird, dunkelgrün gefärbt. Die reduzierte Flüssigkeit wurde mit auf reinstes Natriumoxalat eingestelltem dezinormalen Kaliumpermanganat titriert. Die Resultate sind aus folgender Tabelle zu ersehen. Sie bestätigen NAKAZONO's und KANO's Resultat völlig, d. h. sie stimmen mit dem gewogenen Molybdäntrioxyd gut überein, wenn wir annehmen, daß es vollständig bis zur dreiwertigen Stufe reduziert ist (Tabelle 1).

Als Material zur Phosphorsäurebestimmung wurde Monokaliumphosphat (von KAHLBAUM „zur Analyse“) nach wiederholter Rekristallisation verwendet. Eine Lösung von bekanntem Phosphatgehalt wurde durch Auflösen sorgfältig ausgewogenen Salzes in einem Liter hergestellt und 5—20 cm<sup>3</sup> davon in folgendem Versuche verwendet. Der erhaltene Ammoniumphosphormolybdatniederschlag wurde nach kurzem Stehenlassen auf feinfaserigem Filter filtriert, mit saurem Ammoniumsulfat, welches 25 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 15 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak in einem Liter enthielt, gewaschen und dann auf dem Filter durch Übergießen von 20 cm<sup>3</sup> oder nötigenfalls noch mehr verdünntem Ammoniak gelöst, wobei man den Filter mit verdünntem Ammoniak (1:10) gut nachwusch. Das Filtrat zusammen mit dem Waschwasser wurde in einen geräumigen konischen Becher aufgenommen und auf kleines Volum eingedampft.<sup>1)</sup> Dann wurde es genau wie im Falle des reinen Molybdäntrioxyds in den Reduktor übertragen und mit Zink- oder Cadmiumamalgam in

---

<sup>1)</sup> Dieses Verfahren ist aus demselben im Falle des reinen Molybdäntrioxyds erwähnten Grunde sehr wesentlich. Man fand, daß bei solcher Arbeitsweise das Vorhandensein von Phosphation keinen irgendwie schädlichen Einfluß auf das Gelingen der nachfolgenden Zink- oder Cadmiumamalgamreduktion der Molybdänsäure ausübt. Die frühere Angabe des Verfassers, daß die Schwierigkeiten, welche sich bei der Reduktion mit Zink- oder Cadmiumamalgam bieten, durch Phosphation verursacht werden [K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 148 (1925), 60], ist also als irrig anzusehen. Sie entstehen vielmehr durch unvollkommene Vertreibung des in der zu reduzierenden Lösung vorhandenen überschüssigen Ammoniaks.



schwach schwefelsaurer Lösung reduziert. Die reduzierte Lösung ist in diesem Falle auch dunkelgrün gefärbt; sie wurde auch hier mit  $\frac{1}{10}$  n-Permanganat, welches auf reines Natriumoxalat eingestellt worden war, zur charakteristischen Farbe des Permanganats titriert. Die folgende Tabelle 1 enthält die Beleganalyse.

Tabelle 1.

Reduktion der Molybdänsäure.

a) Mit Zinkamalgam.				b) Mit Cadmiumamalgam.			
Nr.	MoO <sub>3</sub> Einwage g	Gefunden MoO <sub>3</sub> g	Fehler in MoO <sub>3</sub> g	Nr.	MoO <sub>3</sub> Einwage g	Gefunden MoO <sub>3</sub> g	Fehler in MoO <sub>3</sub> g
1	0,1000	0,1003	0,0003	1	0,1000	0,1003	0,0003
2	0,1000	0,1001	0,0001	2	0,1000	0,1002	0,0002
3	0,1000	0,1001	0,0001	3	0,1000	0,1001	0,0001
4	0,1000	0,1001	0,0001	4	0,2000	0,2002	0,0002
5	0,2000	0,2003	0,0003	5	0,2000	0,2000	0,0000
6	0,2000	0,2000	0,0000				

In der Tabelle 2 wurde „Gefunden P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“ unter der Annahme berechnet, daß es für jedes Molekül von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stets 24 Moleküle MoO<sub>3</sub> gibt, und daß außerdem Molybdän vollständig bis zur dreiwertigen Form reduziert wird. Die experimentellen Resultate sind sehr befriedigend.

Tabelle 2.

Bestimmung von Phosphorsäure.

a) Mit Zinkamalgam.				b) Mit Cadmiumamalgam.			
Nr.	Angew. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Gefunden P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Fehler in P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Nr.	Angew. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Gefunden P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g	Fehler in P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g
1	0,003552	0,003561	0,000009	1	0,003552	0,003553	0,000001
2	0,003552	0,003551	0,000001	2	0,003552	0,003553	0,000001
3	0,003552	0,003554	0,000002	3	0,003552	0,003564	0,000012
4	0,003552	0,003551	0,000001	4	0,003552	0,003545	0,000007
5	0,007104	0,007115	0,000011	5	0,007104	0,007106	0,000002
6	0,007104	0,007115	0,000011	6	0,007104	0,007111	0,000007
7	0,014208	0,014230	0,000022	7	0,007104	0,007113	0,000009
8	0,014208	0,014226	0,000018	8	0,007104	0,007113	0,000009

Zur Kontrolle wurde unter Benutzung dieser Methode eine Phosphorbestimmung mit verschiedenen Normalproben aus U. S. Bureau of Standards ausgeführt. Die Phosphorsäure wurde auf gewöhnlichem Wege als Phosphormolybdat niedergeschlagen und nach

vorsichtigem Waschen mit Ammoniumsulfat wie oben ermittelt. Die Resultate sind im allgemeinen befriedigend (Tabelle 3).

Tabelle 3.

- (1) Nr. 5 e. Roheisen. Eingezeichneter Wert (provisorisch)  $P = 0,256\%$ .  
Analyse des Verfassers:  $P = 0,253, 0,258, 0,258\%$ ; Mittel  $0,256\%$ .
- (2) Nr. 21 b. Martinofenstahl. Eingezeichneter Wert:  $P = 0,064\%$ .  
Analyse des Verf.:  $P = 0,0645, 0,0658, 0,0669, 0,0667\%$ ; Mittel  $0,0660\%$ .
- (3) Nr. 9 c. Bessemerstahl. Eingezeichneter Wert:  $P = 0,096\%$ .  
Analyse des Verf.:  $P = 0,0978, 0,0965, 0,0971, 0,0975\%$ ; Mittel  $0,0972\%$ .
- (4) Nr. 33 a. Nickelstahl. Eingezeichneter Wert:  $P = 0,027\%$ .  
Analyse des Verf.:  $P = 0,025, 0,025, 0,025, 0,024, 0,025\%$ ; Mittel  $0,025\%$ .
- (5) Nr. 55. Elektrischer Stahl. Eingezeichneter Wert:  $P = 0,003\%$ .  
Analyse des Verf.:  $P = 0,0024, 0,0020, 0,0017, 0,0015\%$ ; Mittel  $0,0020\%$ .

Anmerkung. In Exp. Nr. 1—4 war das verwendete Permanganat etwa  $\frac{1}{10}$ -n. In Nr. 55 wurden 5 g Probe eingewogen. Das reduzierte Molybdän wurde mit etwa  $\frac{1}{50}$  n-Permanganat titriert.

#### Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen Zink- oder Cadmiumamalgam das sechswertige Molybdän genau zur dreiwertigen Stufe reduziert. Auf Grund dieser Tatsache wurde ein zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung von Phosphorsäure ausgearbeitet.

#### Nachtrag zur siebenten Mitteilung.

#### Eine neue Methode zur Bestimmung von Chrom in Chromstählen.

Es ist in der siebenten<sup>1)</sup> und zehnten Mitteilung<sup>2)</sup> gezeigt worden, daß wir in Zinkamalgam ein starkes Reduktionsmittel besitzen, welches Chromichlorid in seiner salzsauren Lösung schnell und glatt zu Chromsalz reduziert; letzteres kann sowohl direkt mit Ferrialaun als auch mit verschiedenen anderen Oxydationsmitteln titrimetrisch bestimmt werden. Als versucht wurde, die oben erwähnte Ferrialauntitrationsmethode des zweiwertigen Chroms auf die Analyse von Chrom in Chromstahl anzuwenden, ergab sich, daß die Methode bei der Amalgamreduktion der durch Auflösen der Probe in Salzsäure erhaltenen Lösung mit großer Schwierigkeit verbunden war und stets nur ein kleines Resultat ergab. Man nahm

<sup>1)</sup> K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **160** (1927), 356.

<sup>2)</sup> K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **169** (1928), 297.



Die damals an, daß diese Schwierigkeit durch in der Legierungsprobe vorhandene Verunreinigung verursacht würde. Eingehendere Versuche haben nun aber gezeigt, daß sie nicht so sehr durch Verunreinigung in der Legierungsprobe als vielmehr durch die bei der Amalgamreduktion in den Reduktor hineingetane relativ große Menge Kaliumrhodanatlösung (e. g. 20 cm<sup>3</sup> 2 n-KSCN auf 250 cm<sup>3</sup> Lösung, welche nur 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{60}$ -molares CrCl<sub>3</sub> enthielt) herbeigeführt wird. Das hinzugefügte Rhodansalz verursachte ziemlich heftige Wasserstoffentwicklung aus dem Amalgam mit darauf folgender Druckvermehrung im Reduktor, was dem Arbeiter erhebliche Arbeitsschwierigkeiten schaffte. Zudem wurde die Amalgamoberfläche durch Schaumbildung sehr schmutzig; ein Teil des Schaums trennte sich von dem Hauptteil des Amalgams und schwamm in der wäßrigen Schicht umher.<sup>1)</sup>

Diese Erscheinung kann vielleicht folgendermaßen erklärt werden: Durch die zugesetzte große Menge Rhodanation, welches wahrscheinlich mit dem Chromoion einen Komplex bildet<sup>2)</sup>, wird die Reduktionswirkung des Zinkamalgams stark katalysiert, und es tritt Abscheidung metallischen Chroms an der Oberfläche des Quecksilbers ein, obwohl seine Menge sehr klein ist. Da aber metallisches Chrom sehr wenig in Quecksilber löslich ist, bilden sich eine Anzahl Spitzen desselben an der Amalgamoberfläche, was die Reaktion des Wasserstoffs mit metallischem Zink im Amalgam und auch mit dem Chromoion in der Lösung stark beschleunigt, so daß beim Schütteln der Chromlösung zusammen mit dem Amalgam die Entwicklung von Wasserstoff auf der Oberfläche des Amalgams sowohl als auch in seinem Innern bedeutend vermehrt wird und schließlich der erwähnte Schaum sich bildet. Diese Erklärung ist allerdings nicht neu; sie wird durch Versuche mancher Forscher gestützt.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Solch verdorbenes Quecksilber kann man leicht durch Schütteln des Metalls im Amalgamreduktor mit konz. Salzsäure und gesättigter Kaliumpermanganatlösung reinigen. In diesem Falle geht alles im Amalgam vorhandene Zink zusammen mit anderen zufälligen Verunreinigungen erst in die Lösung über, während das Amalgam blank bleibt. Wenn der Gehalt an solchen fremden Stoffen sehr gering wird, so beginnt das Quecksilber selber oxydiert zu werden, und die Lösung wird durch Bildung von unlöslichem Quecksilbersalz getrübt. Man unterläßt das Schütteln auf dieser Stufe, damit ein für unsere Zwecke genügend reines Quecksilber erhalten wird.

<sup>2)</sup> K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 161 (1927), 49.

<sup>3)</sup> Vgl. A. RUSSEL, D. EVANS u. S. ROWELL, *Journ. Chem. Soc.* 127 (1926), 1872.

Diesen Nachteil der Methode konnte man durch Herstellung genügend reinen Amalgams und eine kleine Abänderung der Arbeitsweise leicht beheben. Zur Herstellung brauchbaren Amalgams muß man genügend reines Quecksilber und Zinkstange oder Pulver verwenden. Oder man arbeitet noch sicherer auf folgendem elektrolytischen Wege: Gewöhnliches reines oder gemäß der Methode in der Fußnote 1 S. 353 gereinigtes Quecksilber wird erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit destilliertem Wasser gut gewaschen und als Kathode benutzt. Man gießt das Quecksilber in ein geeignetes Gefäß und bedeckt es mit gesättigter, reinsten Zinksulfatlösung. Man elektrolysiert die Lösung mit einem dicken Platindraht oder Blech als Anode, wobei ein elektrischer Strom von 3—5 Ampere mit 10 bis 12 Volt Spannung sehr bequem zu benutzen ist. Das Amalgam wird oft mit einer Glasstange umgerührt. Nach 2 oder 3 Stunden scheidet sich viel festes Amalgam an der Oberfläche ab, dann muß man die Elektrolyse einstellen und alles auf einem Drahtnetz schwach erhitzen, so daß das entstandene Amalgam möglichst homogen wird. Man kühlt das Gemisch mit Zapfenwasser ab und verwendet zur Analyse nur den flüssigen Teil, während man das feste Amalgam zum Zusetzen zu dem zinkarm gewordenen Amalgam aufbewahrt.

Bei der Analyse der Stahlproben arbeitet man auf folgende Weise:

Eine geeignete Menge (für 10% Cr etwa 1 g, für höheren Chromgehalt entsprechend kleinere, für niedrigeren entsprechend größere Menge) wird in Salzsäure aufgelöst und die entstehende Lösung abgedampft, bis der Hauptteil des Salzes abgeschieden und die überschüssige freie Säure größtenteils ausgetrieben ist, wobei das entstandene feste Salz zusammen mit der zurückgebliebenen Salzsäure feucht bleibt. (Dies ist wichtig, denn wenn eine große Menge freie Salzsäure vorhanden ist, wird das Amalgam beim Schütteln leicht schmutzig.) Andererseits ist dies auch für mehr als 5% Cr zur vollständigen Zersetzung des Chromcarbids nötig. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Zinkoxydemulsion versetzt, bis ein geringer Niederschlag übrigbleibt<sup>1)</sup>, dann wieder mit 20—30 cm<sup>3</sup> n/1-Salzsäure versetzt und nach Filtrierung des Niederschlags in den

---

<sup>1)</sup> Schon nach nur geringer Übung kann man die oben erwähnte Verdampfung der Lösung leicht so regulieren, daß man auf diese teilweise Neutralisation verzichten kann, ohne den glatten Verlauf der nachfolgenden Zinkamalgamreduktion irgendwie zu hindern.



Amalgamreduktor hineingewaschen, indem man die Lösung mit Zinkamalgam in Kohlendioxydatmosphäre kalt schüttelt und reduziert. Wenn unlösliches Chromcarbid u. a. zurückbleibt, so wird es filtriert, bis zur Vernichtung des Filters verbrannt, mit wenig Alkalicarbonat und Natriumperoxyd aufgeschlossen und nach Wasserextraktion mit dem Hauptteil der Lösung vereinigt. Oder man bestimmt den Chromgehalt des Wasserauszugs gesondert, wobei es nach Ansäuern mit  $n/1$ -Salzsäure genau wie im Falle der Hauptlösung behandelt wird. Nach vollständiger Reduktion trennt man das Amalgam in drei Stunden ab, fügt der Lösung  $2\text{ cm}^3$  gesättigtes Rhodankalium hinzu und titriert sorgfältig mit Eisenalaun, das mittelst Amalgammethode<sup>1)</sup> auf Kaliumpermanganat eingestellt worden ist. Bei dieser Titration muß man darauf achten, daß nie Luft in den Reduktor eingelassen und das Waschwasser nur nach  $0,5\text{ cm}^3$  des angenäherten Endpunktes in möglichst kleinen Portionen verwendet wird.

Obige Methode wurde bei zahlreichen Analysen verschiedener Chromstähle und anderer chromhaltiger Legierungen in unserem Institut praktisch geprüft und dabei ihre Zuverlässigkeit erwiesen. Besonders bei Stahlsorten mit relativ kleinem ( $1\text{--}10\%$ ) Chromgehalt arbeitet diese Methode äußerst schnell und einfach und liefert ein ganz befriedigendes Resultat, so daß sie in solchen Fällen, wo die Legierung außer Eisen durch Zinkamalgam auf niedrigere Oxydationsstufe reduzierbare und bei der Ferrialauntitration störend wirkende Elemente (wie Vanadium, Molybdän usw.) nicht enthält, zu empfehlen ist. Folgendes möge als Beispiel eines durch diese Methode erhaltenen Resultats dienen.

#### Beispiel:

1. Nr. 4781. Chromstahl aus „Elektrisches Stahlwerk Daido“.
  - AgNO<sub>3</sub>-Persulfatverfahren: Cr = 12,33 %.
  - Amalgam-Ferrialaunverfahren: Cr = 12,33 %.
2. Nr. 2396. Aus demselben Werk.
  - AgNO<sub>3</sub>-Persulfatverfahren: Cr = 15,04, 15,05, 15,00 %. Mittel 15,03 %.
  - Amalgam-Ferrialaunverfahren: Cr = 15,10, 15,07 %. Mittel 15,08 %.
3. Nichromlegierung aus „Elektrisches Heizdrahtwerk Sendai“.
  - AgNO<sub>3</sub>-Persulfatverfahren: Cr = 21,51, 21,53 %. Mittel 21,52 %.
  - Amalgam-Ferrialaunverfahren: Cr = 21,52, 21,54 %. Mittel 21,53 %.

<sup>1)</sup> T. NAKAZONO, l. c. Vgl. auch K. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 138 (1924), 272.

Zum Schluß möchte Verfasser Herrn Direktor Prof. Dr. HONDA, der dieser Untersuchung viel Interesse entgegengebracht hat, Herrn Prof. Dr. KOBAYASHI für seine freundliche, kritische Durchsicht dieser Abhandlung, und dem Herrn H. KATO für seine eifrige Unterstützung bei dieser Arbeit seinen herzlichsten Dank aussprechen.

*Sendai* (Japan), *Tohoku Imperial University, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Laboratory of Chemical Analysis.*  
Juni 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1928.



## Einfluß der Änderung der Intensität des einfallenden Lichtes auf die Geschwindigkeit einiger photochemischer Reaktionen.

Von A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR.<sup>1)</sup>

In früheren Untersuchungen aus diesem Laboratorium<sup>2)</sup> haben wir den Einfluß einer Änderung der Lichtintensität auf verschiedene photochemische Reaktionen festgestellt. Wir haben beobachtet, daß in der Mehrzahl der Fälle die Reaktionsgeschwindigkeiten proportional sind der Quadratwurzel aus der Intensität der einfallenden Strahlung.

In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir den Einfluß einer Änderung der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit der folgenden neun Reaktionen, bei denen die Belichtung durch eine gasgefüllte Wolframlampe von 1000 Watt und 4,6 Amp. sowie durch Sonnenlicht mit einem Heliostaten stattfand:

1. Zersetzung einer wäßrigen Lösung von Kobaltnatriumnitrit;
2. Zersetzung einer wäßrigen Lösung von Kaliumpersulfat;
3. Kaliumpersulfat und Kaliumjodid;
4. Brom und Methylalkohol;
5. Brom und Äthylalkohol;
6. Oxalsäure und Chromsäure;
7. Aceton und Jod in Gegenwart von Salzsäure;
8. Milchsäure und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Mangansulfat;
9. Weinsäure und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Mangansulfat.

Die Versuchsanordnung war die früher beschriebene.<sup>3)</sup> Bei allen Versuchen wurden die rein thermischen Geschwindigkeiten von den Gesamtumwandlungen bei der Lichtreaktion abgezogen, um die durch das Licht allein bedingte Änderung zu erhalten.

<sup>1)</sup> Aus dem Engl. Manuskript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> A. K. BHATTACHARYA u. N. R. DHAR, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **169** (1928), 381; *Z. Elektrochem.* **32** (1926), 501.

<sup>3)</sup> A. K. BHATTACHARYA u. N. R. DHAR, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **169** (1928), 381.

Die Umwandlungen bei den untersuchten Reaktionen wurden entweder durch Titration oder spektrophotometrisch bestimmt.

Die Durchmesser der benutzten Irisblenden betrugen 2 cm, 0,8 cm und 0,4 cm. Die Intensität des Lichtes wurde proportional der Fläche der Öffnung angenommen, durch die das Licht ging, bevor es auf das Reaktionsgefäß fiel.

	Durchmesser der Öffnung	Fläche der Öffnung
I	2 cm	3,14 cm <sup>2</sup>
II	0,8 „	0,5024 „
III	0,4 „	0,1256 „

Abstand des Reaktionsgefäßes von der Lichtquelle = 70 cm.

Die Versuchsergebnisse bei den verschiedenen Reaktionen sind in den folgenden Tabellen mitgeteilt:

1. Zersetzung einer wäßrigen Lösung von  $\frac{M}{80,8} - \text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ .  
Temperatur = 30° C.

Blendendurchmesser	$k_1$ Monomolekular	Nach Abzug der Dunkelreaktion $k_1 = 0,00208$
--------------------	------------------------	--

A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.

2 cm	0,0116	0,00952
0,8 „	0,00586	0,00378
0,4 „	0,00364	0,00156

B. Lichtquelle: Sonne.

2 cm	0,0914	0,08932
0,8 „	0,0378	0,03572
0,4 „	0,0169	0,01482

I Verhältnis der Geschwindig- keiten	II Direkt proportional	III Der Quadratwurzel proportional
--	---------------------------	--

A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe

$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,00952}{0,00378} = 2,51$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,00378}{0,00156} = 2,42$	$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,00952}{0,00156} = 6,1$	$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$

B. Lichtquelle: Sonne

$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,0893}{0,0357} = 2,5$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,0357}{0,0148} = 2,41$	$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,0893}{0,0148} = 6,03$	$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$

Zersetzung erfolgt proportional der Quadratwurzel aus der Intensitätsänderung. Die Konzentrationen wurden mit dem Spektrophotometer bestimmt.



2. Zersetzung einer wäßrigen Lösung von  $\frac{M}{10}$ -K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.  
Temperatur = 27° C.

Blendendurchmesser	$k_0$ Nullmolekular	$k_0$ Nach Abzug der Dunkelreaktion (zu vernachlässigen)
--------------------	------------------------	--

A. Lichtquelle: Sonne.

2 cm	0,0165	0,0165
0,8 „	0,00667	0,00667
0,4 „	0,0034	0,0034

I Verhältnis der Geschwindig- keiten	II Direkt proportional	III Der Quadratwurzel proportional
--	---------------------------	--

A. Lichtquelle: Sonne.

$\frac{I}{II} = \frac{0,0165}{0,0067} = 2,46$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,0067}{0,0034} = 1,97$	$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,0165}{0,0034} = 4,85$	$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$

Die Zersetzung erfolgt also proportional der Quadratwurzel aus der Intensitätsänderung.

MORGAN und CRIST<sup>1)</sup> haben gefunden, daß die Zersetzung von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> direkt proportional der Intensität des ultravioletten Lichtes einer Quarz-Quecksilber-Lampe ist.

Mit einer 1000-Watt-Lampe erfolgt die Zersetzung von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nur sehr langsam.

3. Kaliumpersulfat und Kaliumjodid.

$n/50$  10 cm<sup>3</sup>       $n/5$  10 cm<sup>3</sup>

Temperatur = 30° C.

Blendendurchmesser	$k_1$ Monomolekular	$k_1$ Nach Abzug der Dunkelreaktion $k_1 = 0,0144$
--------------------	------------------------	--

A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.

2 cm	0,0265	0,0121
0,8 „	0,0164	0,0020
0,4 „	0,0149	0,0005

B. Lichtquelle: Sonne.

2 cm	0,0365	0,0221
0,8 „	0,0182	0,0038
0,4 „	0,0154	0,0010

<sup>1)</sup> MORGAN u. CRIST, J. Amer. Chem. Soc. 49 (1927), 960.

I Verhältnis der Geschwindig- keiten		II Direkt proportional	III Der Quadratwurzel proportional
A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe			
$\frac{I}{II} = \frac{0,0121}{0,0020} = 6,05$		$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,0020}{0,0005} = 4$		$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,0121}{0,0005} = 24,2$		$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$
B. Lichtquelle: Sonne.			
$\frac{I}{II} = \frac{0,0221}{0,0038} = 5,81$		$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,0038}{0,0010} = 3,8$		$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,0221}{0,0010} = 22,1$		$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$

4. Brom ( $n/101,7$  10 cm<sup>3</sup>) und Methylalkohol. 43% 10 cm<sup>3</sup>  
Temperatur = 20° C.

Blendenöffnung	$k_1$ Monomolekular	$k_1$ Nach Abzug der Dunkelreaktion $k_1 = 0,00325$
A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.		
2 cm	0,0192	0,01595
0,8 „	0,00952	0,00627
0,4 „	0,00660	0,00335
B. Lichtquelle: Sonne. Temperatur = 30° C. Für Dunkelreaktion $k_1 = 0,0080$ .		
2 cm	0,0663	0,0583
0,8 „	0,0282	0,0202
0,4 „	0,0179	0,0099

I Verhältnis der Geschwindig- keiten		II Direkt proportional	III Der Quadratwurzel proportional
A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.			
$\frac{I}{II} = \frac{0,01595}{0,00627} = 2,54$		$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,00627}{0,00335} = 1,87$		$\frac{0,5034}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,01595}{0,00335} = 4,76$		$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$
B. Lichtquelle: Sonne.			
$\frac{I}{II} = \frac{0,0583}{0,0202} = 2,88$		$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,0202}{0,0099} = 2,04$		$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,0583}{0,0099} = 5,88$		$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$



5. Brom und Äthylalkohol.

$n/113,7; 10 \text{ cm}^3$      $25\%; 10 \text{ cm}^3$

Blendenöffnung	$k_1$ Monomolekular	$k_1$ Nach Abzug der Dunkelreaktion $k_1 = 0,00465$
A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe. Temperatur = 20° C.		
2 cm	0,0108	0,00615
0,8 „	0,00693	0,00228
0,4 „	0,00584	0,00119
B. Lichtquelle: Sonne. Temperatur = 30° C. Für Dunkelreaktion $k_1 = 0,0132$ .		
2 cm	0,120	0,107
0,8 „	0,0629	0,0497
0,4 „	0,0377	0,0245

I Verhältnis der Geschwindig- keiten	II Direkt proportional	III Der Quadratwurzel proportional
A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.		
$\frac{I}{II} = \frac{0,00615}{0,00228} = 2,69$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,00228}{0,00119} = 1,91$	$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,00615}{0,00119} = 5,1$	$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$
B. Lichtquelle: Sonne.		
$\frac{I}{II} = \frac{0,107}{0,0497} = 2,15$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,0497}{0,0245} = 2$	$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,107}{0,0245} = 4,4$	$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$

6. Oxalsäure und Chromsäure.

$n/5; 10 \text{ cm}^3$      $n/111; 10 \text{ cm}^3$

Temperatur = 30° C.

Blendenöffnung	$k_1$ Monomolekular	$k_1$ Nach Abzug der Dunkelreaktion $k_1 = 0,00518$
A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.		
2 cm.	0,00986	0,00468
0,8 „	0,00588	0,00070
0,4 „	0,00536	0,00018

I Verhältnis der Geschwindig- keiten	II Direkt proportional	III Der Quadratwurzel proportional
--	---------------------------	--

## A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.

$\frac{I}{II} = \frac{0,00468}{0,00070} = 6,68$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,00070}{0,00018} = 3,9$	$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,00468}{0,00018} = 26$	$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$

7. Aceton + Jod + HCl.  
49%; 5 cm<sup>3</sup> n/50; 10 cm<sup>3</sup> n/9,42; 5 cm<sup>3</sup>

Temperatur = 31° C.

Blendendurchmesser	$k_0$ Nullmolekular	$k_0$ Nach Abzug der Dunkelreaktion $k_0 = 0,209$
--------------------	------------------------	---

## A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.

2 cm	0,270	0,061
0,8 „	0,238	0,029
0,4 „	0,221	0,012

## B. Lichtquelle: Sonne.

2 cm	0,291	0,082
0,8 „	0,241	0,032
0,4 „	0,221	0,013

I Verhältnis der Geschwindig- keiten	II Direkt proportional	III Der Quadratwurzel proportional
--	---------------------------	--

## A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.

$\frac{I}{II} = \frac{0,061}{0,029} = 2,1$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,029}{0,012} = 2,4$	$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,061}{0,012} = 5$	$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$

## B. Lichtquelle: Sonne.

$\frac{I}{II} = \frac{0,082}{0,032} = 2,56$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,032}{0,013} = 2,46$	$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,082}{0,013} = 6,3$	$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$



8. Milchsäure +  $\text{KMnO}_4$  +  $\text{MnSO}_4$ .  
 $n/4,72; 5 \text{ cm}^3$   $n/86,25; 10 \text{ cm}^3$   $n/69; 5 \text{ cm}^3$   
 Temperatur =  $19^\circ \text{ C}$ .

Blendendurchmesser	$k_1$ Monomolekular	$k_1$ Nach Abzug der Dunkelreaktion $k_1 = 0,0149$
A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.		
2 cm	0,0439	0,0290
0,8 „	0,0268	0,0119
0,4 „	0,0208	0,0059
B. Lichtquelle: Sonne.		
2 cm	0,115	0,100
0,8 „	0,0533	0,0384
0,4 „	0,0316	0,0167

I Verhältnis der Geschwindig- keiten	II Direkt proportional	III Der Quadratwurzel proportional
A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.		
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,0290}{0,0119} = 2,43$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,0119}{0,0059} = 2$	$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,029}{0,0059} = 4,91$	$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$
B. Lichtquelle: Sonne.		
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,100}{0,0384} = 2,6$	$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,0384}{0,0167} = 2,3$	$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,100}{0,0167} = 5,86$	$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$

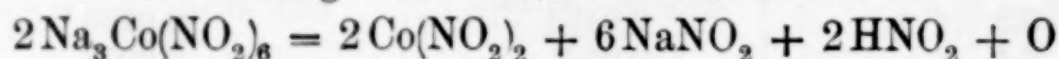
9. Weinsäure +  $\text{KMnO}_4$  +  $\text{MnSO}_4$ .  
 $n/5,36; 5 \text{ cm}^3$   $n/98,45; 10 \text{ cm}^3$   $n/69; 5 \text{ cm}^3$   
 Temperatur =  $26^\circ \text{ C}$ .

Blendendurchmesser	$k_1$ Monomolekular	$k_1$ Nach Abzug der Dunkelreaktion $k_1 = 0,0345$
A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.		
2 cm	0,0735	0,0390
0,8 „	0,0498	0,0153
0,4 „	0,0421	0,0076
B. Lichtquelle: Sonne.		
2 cm	0,384	0,3495
0,8 „	0,180	0,1455
0,4 „	0,107	0,0725

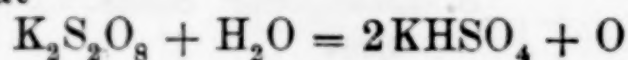
I Verhältnis der Geschwindig- keiten		II Direkt proportional	III Der Quadratwurzel proportional
A. Lichtquelle: 1000-Watt-Lampe.			
$\frac{I}{II} = \frac{0,0390}{0,0153} = 2,55$		$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,0153}{0,0076} = 2$		$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,0390}{0,0076} = 5,12$		$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$
B. Lichtquelle: Sonne.			
$\frac{I}{II} = \frac{0,3495}{0,1455} = 2,4$		$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\sqrt{6,25} = 2,5$
$\frac{II}{III} = \frac{0,1455}{0,0725} = 2$		$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\sqrt{4} = 2$
$\frac{I}{III} = \frac{0,3495}{0,0725} = 4,82$		$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\sqrt{25} = 5$

Die Geschwindigkeiten aller hier untersuchten Reaktionen, mit Ausnahme der beiden zwischen Chromsäure und Oxalsäure und zwischen Kaliumpersulfat und Kaliumjodid, sind proportional der Quadratwurzel des einfallenden Lichtes bei der 1000-Wattlampe und beim Sonnenlicht. In den Ausnahmefällen ist die Geschwindigkeit dem einfallenden Licht direkt proportional. Bei den Reaktionen zwischen Brom und Äthylalkohol und Brom und Methylalkohol, sowie Jod und Aceton können wir annehmen, daß unter dem Einfluß des Lichtes atomares Brom und Jod gebildet werden, die dann in Reaktion treten. Die Dissoziationswärme von Brom und Jod beträgt 46220 und 34400 cal entsprechend,  $\lambda = 6230 \text{ \AA}$  und  $8360 \text{ \AA}$ . Bei Belichtung mit einer Lampe von 1000 Watt und mit Sonnenlicht können also Brom und Jod im atomaren Zustande vorhanden sein und deswegen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten proportional der Quadratwurzel der Intensität der einfallenden Strahlen. Bei der Photosynthese von Bromwasserstoff aus ihren Elementen konnten BODENSTEIN und LÜTKEMEYER<sup>1)</sup> zeigen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion der Quadratwurzel aus der Intensität der einfallenden Strahlen proportional ist.

Bei der Zersetzung von Kobalti-Natriumnitrit



und Kaliumpersulfat



<sup>1)</sup> BODENSTEIN u. LÜTKEMEYER, *Z. phys. Chem.* 114 (1924), 208.



und bei den Reaktionen zwischen Kaliumpermanganat und organischen Säuren scheint atomarer Sauerstoff das erste Produkt der Beleuchtung zu sein und dies katalysiert die Reaktion. Es ist wahrscheinlich, daß bei Auftreten von atomarem Sauerstoff als Primärprozeß man findet, daß die Geschwindigkeit der Reaktion proportional ist der Quadratwurzel aus der Geschwindigkeit.

Neuerdings haben A. BERTHOUD und G. NICOLET<sup>1)</sup> angenommen, daß bei der Oxydation von Jodwasserstoff in Gegenwart von Jod der Primärprozeß in der Dissoziation von Jodmolekeln besteht, die Jodatome liefern, welche die Oxydation katalysieren, so daß die Reaktion proportional der Quadratwurzel aus der Intensität wird. Man kann die Angelegenheit noch von einer anderen Seite betrachten, nämlich von der Absorption der einfallenden Strahlung aus. Wenn die Reaktionslösung einen großen Teil der einfallenden Strahlung absorbiert, so ist direkte Proportionalität oder sogar quadratische Abhängigkeit von der Intensität zu erwarten, weil eine deutliche Zunahme der Intensität und daher der Lichtmenge zu einer vergrößerten Reaktionsgeschwindigkeit führen muß. Für alle verschiedenen Fälle sind früher bereits Beispiele nachgewiesen worden.

Bei einer geschwinden Dunkelreaktion ist das Auftreten der direkten Proportionalität, wenn man belichtet, weniger wahrscheinlich als bei einer langsamen Reaktion, weil bei der geschwinden Reaktion viel mehr Molekeln sich im aktiven Zustand befinden und demnach geringere Aussicht auf weitere Aktivierung der Molekeln bei Steigerung der Beleuchtung vorhanden ist als im Falle von langsamen Reaktionen. Tatsächlich zeigen unsere Versuche, daß die Reaktionen zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure, der Milch- oder Weinsäure langsamer anwachsen als die Intensität, und diese Reaktionen verlaufen im Dunkeln schnell.

### Zusammenfassung.

1. Es sind die Geschwindigkeiten von neun photochemischen Reaktionen im Sonnenlicht und im Licht einer 1000-Watt-Lampe bei verschiedenen Intensitäten unter Verwendung einer Irisblende gemessen worden.

2. In zwei Fällen waren die Geschwindigkeiten der Intensität direkt proportional; in den übrigen Fällen änderten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Quadratwurzel aus der Intensität.

<sup>1)</sup> A. BERTHOUD u. G. NICOLET, *Helv. chim. Acta* 10 (1927), 475.

3. Wenn durch einen Primärprozeß atomarer Sauerstoff auftritt, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Intensität proportional sein.

4. Wenn die reagierenden Stoffe die einfallende Strahlung deutlich absorbieren, wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Steigerung der Intensität schneller anwachsen, oder wird der Intensität direkt proportional sein.

5. Reaktionen mit geringer Absorption werden proportional der Quadratwurzel der Intensität verlaufen.

*Allahabad (Indien), Allahabad University, Chemical Laboratory.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1928.

---



## Die Überführung der Thioschwefelsäure in Polythionsäuren mit Hilfe von Katalysatoren.

Von A. KURTENACKER und A. CZERNOTZKY.

Säuert man eine mit etwas Arsenit versetzte Thiosulfatlösung mit einer Mineralsäure an, so unterbleibt, wie SALZER<sup>1)</sup> beobachtet hat, die normale Zersetzung in Schwefel und schweflige Säure fast ganz, dagegen geht der überwiegende Teil des Thiosulfats in Pentathionat über. Antimon- und Zinnverbindungen haben nach RASCHIG<sup>2)</sup> eine ähnliche, aber schwächere Wirkung als die arsenige Säure.

RASCHIG<sup>2)</sup> begründete auf die katalytische Wirkung der arsenigen Säure eine bequeme Methode zur Darstellung von Kaliumpentathionat, die von FOERSTER und CENTNER<sup>3)</sup> in sehr zweckmäßiger Weise verbessert wurde. Das Arsenitverfahren ist auch zur Gewinnung anderer Polythionate herangezogen worden<sup>4)</sup> und es dürfte überdies bei der technischen Ausnutzung des bekannten W. FELD-Verfahrens zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus dem Steinkohlengas eine Rolle spielen.<sup>5)</sup>

Trotz dieser praktischen Bedeutung des Katalysevorganges liegen bisher nur spärliche quantitative Untersuchungen des Reaktionsverlaufs vor. RASCHIG fand, daß in einem Gemisch von 10 cm<sup>3</sup> n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 20 cm<sup>3</sup> 2 n-HCl in Anwesenheit von 10 cm<sup>3</sup> 0,1 n-NaH<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> 85—90% des Thiosulfatschwefels in Pentathionat übergehen. Mit 5 cm<sup>3</sup> 0,1 n-NaH<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> sinkt die Pentathionatausbeute auf 57% und ohne Arsenitzusatz zerfallen 89% des Thiosulfates in Schwefel und schweflige Säure. WEITZ und ACHTERBERG<sup>6)</sup> stellten fest, daß bei dem RASCHIG'schen Verfahren außer Pentathionat auch

<sup>1)</sup> TH. SALZER, *Ber.* 19 (1886), 1696.

<sup>2)</sup> F. RASCHIG, *Z. angew. Chem.* 33 (1920), 260; Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig u. Berlin 1924, S. 275 ff.

<sup>3)</sup> F. FOERSTER u. K. CENTNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 157 (1926), 48.

<sup>4)</sup> E. JOSEPHY und E. H. RIESENFELD, *Ber.* 60 (1927), 252; E. TERRES und F. OVERDICK, *Gas- und Wasserfach* 71 (1928), S. 83.

<sup>5)</sup> Vgl. F. RASCHIG, l. c., E. TERRES u. F. OVERDICK, l. c.

<sup>6)</sup> E. WEITZ u. F. ACHTERBERG, *Ber.* 61 (1928), 399.

schwefelreichere Polythionate entstehen und einige von uns kürzlich veröffentlichte Versuche<sup>1)</sup> zeigen, daß besonders die Salzsäurekonzentration einen maßgebenden Einfluß auf den Schwefelgehalt der Polythionate ausübt.

Die nachstehend mitzuteilenden Versuche wurden angestellt, um einen genaueren Einblick in den Reaktionsverlauf in Gegenwart von Arsenit und anderer ähnlich wirkender Stoffe zu erhalten. Das Thiosulfat kam stets in einer Konzentration von 20 cm<sup>3</sup> n-Lösung auf 100 cm<sup>3</sup> Gesamtflüssigkeitsvolumen zur Anwendung. Die Zusätze an Metallsalz und Säure wurden variiert. Als Säure wurde hauptsächlich Salzsäure benutzt, nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß Schwefelsäure und Perchlorsäure gleichartig wirken, die schwachen Säuren — Essigsäure und Ameisensäure — dagegen nur eine sehr geringe Polythionatbildung veranlassen.

Das Arsenit ist viel stärker wirksam als die Versuche von RASCHIG erkennen lassen. Die Anwesenheit von 0,2 cm<sup>3</sup> 0,1 n-NaH<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> (= 0,00075 g As) genügt, um in einer Lösung, die 30 cm<sup>3</sup> 2 n-HCl pro 100 cm<sup>3</sup> enthält, 54% des Thiosulfatschwefels in Polythionat überzuführen, während ohne Arsenitzusatz bei der gleichen Acidität nur 8% Polythionat gebildet werden. Die angegebene Arsenitmenge entspricht einem Verhältnis von 5·10<sup>-4</sup> Molen Arsenit auf 1 Mol Thiosulfat. Erhöht man die Arsenitmenge auf 1 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Lösung, so werden Polythionatausbeuten von 80—90% erzielt und mit 3 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Arsenit steigt die Ausbeute auf 90—95%. Bei weiterer Vergrößerung des Arsenitzusatzes bis etwa 20 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Lösung (Molverhältnis 0,05 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>': 1 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'') bleibt die Polythionatbildung auf dieser Höhe, dann erfolgt ein ganz langsamer Abfall, so daß z. B. mit 10 cm<sup>3</sup> n-Arsenit (0,25 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>': 1 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'') noch etwa 80% des Thiosulfatschwefels in Polythionat übergehen und mit 40 cm<sup>3</sup> n-Arsenit (1 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>': 1 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'') 70%.

Während die Arsenitmenge für die Gesamtausbeute an Polythionat maßgebend ist, hat die Acidität, wie schon erwähnt, einen großen Einfluß auf der Art der entstehenden Polythionate und zwar in der Richtung, daß mit steigender Säurekonzentration der mittlere Schwefelgehalt der Polythionate zunimmt. In schwach saurer Lösung entstehen neben Pentathionat erhebliche Mengen Tetrathionat, bei der höchsten von uns angewandten Acidität von 60 cm<sup>3</sup> 2 n-HCl auf 100 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit sind sehr deutlich Polythionate mit mehr als 5 Atomen Schwefel nachweisbar.

<sup>1)</sup> A. KURTENACKER u. A. CZERNOTZKY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **174** (1928), 179.



Der nicht in Polythionate übergegangene Rest des Thiosulfatschwefels tritt in den Reaktionsprodukten als schweflige Säure, freier Schwefel und Arsensulfid auf. Die Bildung dieser Nebenprodukte, besonders des Arsensulfids ist eng mit dem Polythionatbildungsprozeß verknüpft, denn, wie die Versuche zeigen, gelingt es nicht, eine weitgehende Polythionatbildung ohne gleichzeitige Abscheidung von Arsensulfid zu erzielen. Läßt man z. B. auf rauchende, mit etwas Arsenrichlorid versetzte Salzsäure Thiosulfat einwirken, so unterbleibt wohl die Fällung von Arsensulfid (und auch von Schwefel), die Lösung enthält aber nicht wesentlich mehr Polythionate als in Abwesenheit des Arsens.

Wie schon SALZER und RASCHIG beobachtet haben, tritt unmittelbar nach dem Ansäuern der mit Arsenit versetzten Thiosulfatlösung ein sehr deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Es tauchte die Vermutung auf, daß der Schwefelwasserstoff, bevor er zur Fällung des Arsens verbraucht wird, eine katalytische Wirkung auf die Polythionatbildung ausübe. Die Vermutung schien eine Stütze darin zu finden, daß Tetrathionat in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff quantitativ in Pentathionat übergeführt wird. Dieser Vorgang wurde seinerzeit so erklärt, daß das Tetrathionat durch den Schwefelwasserstoff zunächst zu Thiosulfat reduziert werde, das Thiosulfat aber unter dem Einfluß der Wasserstoffionen und des Schwefelwasserstoffs sofort und quantitativ in Pentathionat übergehe.<sup>1)</sup> Versuche, bei welchen wir auf eine mit etwas Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid versetzte Thiosulfatlösung Salzsäure einwirken ließen, ergaben aber keine oder nur eine unwesentliche Vermehrung der Polythionatausbeute gegenüber den ohne Schwefelwasserstoffzusatz ausgeführten Parallelversuchen. Der Schwefelwasserstoff hat daher keine spezifisch katalytische Wirkung auf die Zersetzung von fertig gebildetem Thiosulfat. Bei der erwähnten Umwandlung von Tetra- in Pentathionat wird es sich wohl um ein labiles thiosulfatähnliches Zwischenprodukt handeln.

Weitere Versuche, bei welchen Salzsäure auf Thiosulfat in Anwesenheit von frisch gefälltem Arsensulfid zur Einwirkung gebracht wurde, zeigten keine Änderung des normalen Zerfalls in Schwefel und schweflige Säure. Das Arsensulfid ist also auch katalytisch unwirksam. Fügt man der Thiosulfatlösung aber vor dem Arsensulfidzusatz etwas Lauge zu und säuert dann an, so tritt starke Polythionatbildung ein, ebenso wenn man der Lösung eine kleine

<sup>1)</sup> A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 259.  
*Z. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 175.

Menge Natriumsulfarsenit zusetzt. Das Bemerkenswerte an den letzten Versuchen ist, daß das Arsen sofort nach dem Ansäuern und zwar wahrscheinlich quantitativ als Sulfid gefällt wird. Da es dann nicht mehr wirksam ist, darf man schließen, daß die Polythionatbildung sehr rasch erfolgt. Mit der Polythionatbildung sind die in der Lösung stattfindenden Reaktionen allerdings nicht abgeschlossen, vielmehr finden weitere Umsetzungen statt, die eine bedeutende Zeit beanspruchen. So trübt sich die von dem Arsensulfidniederschlag nach einer Stunde abfiltrierte Lösung sehr rasch unter Abscheidung von Schwefel. Wartet man vor dem Filtrieren 8 Stunden, so bleibt die Lösung klar. Auch der Jodverbrauch sinkt nicht plötzlich auf seinen Endwert. Bei einem mit 30 cm<sup>3</sup> n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 1 cm<sup>3</sup> 0,1 n-NaH<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> ausgeführten Versuch sank der Jodverbrauch z. B. innerhalb 1 Stunde von 20 auf 2,5 cm<sup>3</sup> 0,1 n-J, in weiteren 7 Stunden auf 1 cm<sup>3</sup>.

In den mit Arsenit ausgeführten Versuchen wird das Arsen während der Polythionatbildung sehr weitgehend gefällt, wenn man im Verhältnis zu dem Thiosulfat nur wenig Arsen anwendet und die Acidität niedrig hält. In einer 5–10 cm<sup>3</sup> 0,1 n-NaH<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> und 15 cm<sup>3</sup> 2 n-HCl enthaltenden Flüssigkeit fielen z. B. etwa 85% des Arsens als Sulfid aus. Bei kleinerer Arsenitmenge dürfte die Fällung noch vollständiger sein. Steigert man die Acidität bei den vorstehenden Arsenitzusätzen auf das Doppelte, so sinkt der Anteil des gefällten Arsens auf etwa 60%. Auch wenn man den Arsenitzusatz unter Gleichhaltung der Acidität erhöht, wird die Fällung als Arsensulfid immer unvollständiger, was begreiflich ist, da nur ein beschränkter Teil des Thiosulfatschwefels in Sulfid übergehen kann. In Versuchen, in welchen man die Arsenitmenge bis auf 1 Mol pro Mol Thiosulfat steigerte, näherte sich die gefällte Menge Arsensulfid einem Grenzwert, der etwa 10 bis 12% des Thiosulfatschwefels entsprach. Die Versuche wurden mit einer Säurekonzentration von etwa 30 cm<sup>3</sup> 2 n-HCl pro 100 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit ausgeführt. Eine Änderung der Acidität dürfte auch eine Verschiebung des Grenzwertes zur Folge haben.

Eine annähernd ebenso vollständige Überführung des Thiosulfats in Polythionat wie mit Arsenit erreicht man unter Zusatz kleiner Mengen Arseniat. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das fünfwertige Arsen durch Thiosulfat zu dreiwertigem reduziert wird. Man beobachtet also vorwiegend dessen Wirkung. R. M. CHAPIN<sup>1)</sup> hat

<sup>1)</sup> R. M. CHAPIN, *Journ. Agric. Res.* 1 (1914), 515; *Zentralbl.* 1914, I, 2032.



bereits festgestellt, daß Arsensäure und Thiosulfat in saurer Lösung sehr rasch unter Bildung von arseniger Säure und Tetrathionat reagieren. Eigene Versuche, bei welchen äquivalente oder überschüssige Mengen Arsensäure auf Thiosulfat zur Einwirkung gebracht wurden, bestätigen dies. Die Umsetzung erfolgt hier ohne jegliche Abscheidung von Arsensulfid oder Schwefel, also so rasch, daß eine Wechselwirkung zwischen der entstandenen arsenigen Säure und dem Thiosulfat nicht stattfinden kann.

Wie schon bemerkt wurde, wirken Antimon- und Zinnverbindungen nach RASCHIG auf Thiosulfat ähnlich aber schwächer als die arsenige Säure. Messende Versuche hat RASCHIG anscheinend nicht angestellt. Wir fanden, daß zur Überführung von etwa 90% des Thiosulfatschwefels in Polythionat bei einer Acidität von 15 cm<sup>3</sup> 2 n-HCl etwa 30 cm<sup>3</sup> 0,1 n-SbCl<sub>3</sub> notwendig sind, also annähernd 10 mal so viel als von Arsenit. Mit der Steigerung der Acidität verschiebt sich das Verhältnis noch mehr zu ungunsten des Antimons, denn die Polythionatausbeute wird mit zunehmender Säurekonzentration rasch kleiner. Im übrigen beobachtet man wie bei Arsenit das Auftreten von Schwefelwasserstoff unmittelbar nach dem Ansäuern und etwas später die Ausfällung von Schwefel und Metallsulfid. Von dem angewendeten Antimon fällt entsprechend der Löslichkeit des Antimonsulfids in Salzsäure nur ein Bruchteil als Sulfid aus, und zwar um so weniger, je stärker sauer die Lösung ist.

Mit Zinnchlorid stellten wir nur wenige Versuche an, da das Zinnsalz die Bestimmung der Schwefelverbindungen sehr beeinträchtigt. Die Versuche ergaben, daß mit 1—5 cm<sup>3</sup> n-SnCl<sub>4</sub> in schwach saurer Lösung etwa 90% des Thiosulfats in Polythionat übergehen.

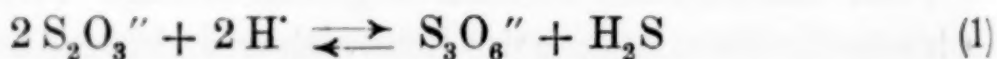
Außer den vorstehenden Metallsalzen wurden noch Verbindungen von Mo<sup>VI</sup>, W<sup>VI</sup>, Hg<sup>II</sup>, Pb und Bi untersucht. Von diesen erwies sich nur das Molybdat als katalytisch wirksam. Die erzielte Polythionatausbeute nimmt wie bei Antimon mit der Acidität ab, bei gleicher Acidität ist die Wirksamkeit des Molybdats etwas geringer als die des Antimons.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß nur Salze solcher Metalle den Zerfall des Thiosulfats in der Richtung zur Polythionatbildung ablenken, die zur Gruppe der Sulfosäuren gehören, die also Sulfo- bzw. Sulfoxysalze zu bilden vermögen. Unter den katalytisch wirksamen Stoffen hat besonders die arsenige Säure die Fähigkeit, selbst in saurer Lösung Schwefel unter Bildung von Sulfoxyarsensäure

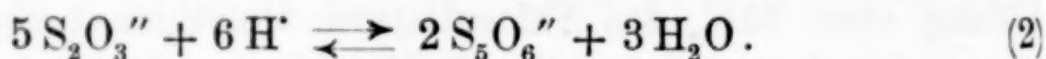
aufzunehmen. Diese Verbindung ist aber unbeständig und spaltet sich alsbald wieder in ihre Komponenten. Der Zerfall muß in Gegenwart von Körpern, die den Schwefel übernehmen können, sehr beschleunigt werden. Die katalytische Wirkung der arsenigen Säure würde demnach darin bestehen, daß sie z. B. von Thiosulfat Schwefel abspaltet und auf die Polythionate überträgt. Diese Auffassung hat schon SALZER (l. c.) angedeutet. Die Sulfoxyverbindungen der anderen wirksamen Metalle sind, soviel man weiß, besonders in saurer Lösung weniger beständig, als die Sulfoxyarsensäure. Damit dürfte die geringere reaktionsablenkende Wirkung dieser Metalle, insbesondere auch das Sinken der Wirksamkeit mit steigender Acidität zusammenhängen. Die Indifferenz der Wolframsäure gegenüber dem Thiosulfatzerfall kann damit erklärt werden, daß Sulfoxyverbindungen des Wolframs nicht existieren.

Will man einen näheren Einblick in den Mechanismus der katalytischen Reaktionsablenkung gewinnen, so muß man auch die oben wiederholt erwähnte Tatsache berücksichtigen, daß zwischen der Polythionatbildung und der Entwicklung von Schwefelwasserstoff bzw. der Fällung von Metallsulfid ein unmittelbarer Zusammenhang besteht.

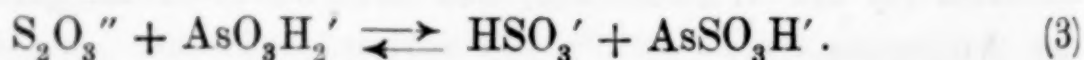
Auf diesen Zusammenhang haben in der letzten Zeit auch BASSETT und DURRANT<sup>1)</sup> hingewiesen. Sie vertreten deshalb die Ansicht, daß die Bildung der Polythionsäuren aus Thiosulfat in saurer Lösung in An- oder Abwesenheit von arseniger Säure nach der Gleichung:



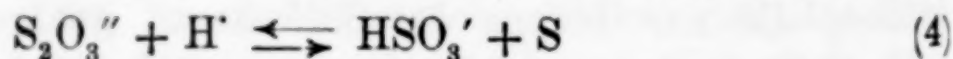
erfolge, und nicht nach der bisher meist angenommenen Gleichung:



Der Einfluß der arsenigen Säure auf den Zersetzungsvorgang des Thiosulfats ist nach BASSETT und DURRANT wie folgt schematisch darzustellen: Zunächst setzt sich die arsenige Säure mit dem Thiosulfat ins Gleichgewicht:



Das Zustandekommen dieses Gleichgewichtes verhindert zugleich die bei dem normalen Zerfall des Thiosulfats im Sinne der Gleichung:

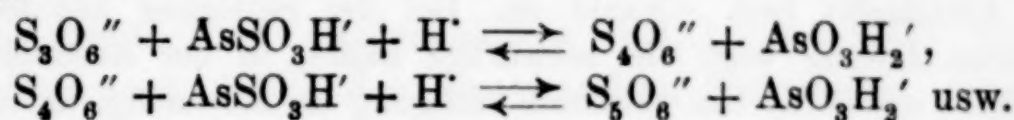


auftretende Schwefelabscheidung. Die Polythionatbildung nach (1)

<sup>1)</sup> H. BASSETT u. R. G. DURRANT, *Journ. Chem. Soc. London* 1927, S. 1416 ff.



wird durch die nach (3) entstandene Sulfoxyarsensäure beschleunigt, indem diese das Trithionat stufenweise in die höheren Polythionate überführt:



Die rückgewonnene arsenige Säure kehrt in den Prozeß zurück. Das Reaktionsschema steht mit den Versuchsergebnissen recht gut in Einklang. Wenn es die Tatsachen richtig wiedergibt, muß auch folgendes zutreffen: Wie experimentell festgestellt wurde, gehen innerhalb weiter Grenzen der Katalysatorkonzentration und der Acidität 90 und mehr Prozent des Thiosulfatschwefels in Polythionat über. Im Sinne des Reaktionsschemas ist dies nur möglich, wenn der nach (1) entstehende Schwefelwasserstoff mit der aus dem Gleichgewicht (3) stammenden schwefligen Säure fast quantitativ Polythionsäuren bildet. Da Schwefelwasserstoff und schweflige Säure unter normalen Bedingungen vorwiegend Schwefel liefern<sup>1)</sup>, müßten die oben verwendeten Katalysatoren die geforderte Reaktionsablenkung bewirken. Es wird Sache weiterer Versuche sein, das Zutreffen dieses Schlusses zu prüfen.

### Versuchsteil.

#### Ausführung der Versuche und Analysenmethoden.

Etwa 20 cm<sup>3</sup> n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in 100 cm<sup>3</sup> fassenden Erlenmeyerkölbchen mit wechselnden Mengen der Metallsalzlösungen beschickt und dann mit so viel Wasser versetzt, daß das Flüssigkeitsvolumen einschließlich der zuzusetzenden Säure genau 100 cm<sup>3</sup> betrug. Nach dem Säurezusatz wurden die Kolben sofort mit Gummistopfen verschlossen, gut durchgeschüttelt und etwa 15–20 Stunden sich selbst überlassen. Hierauf erfolgte die Analyse des Inhalts, wobei folgende Stoffe berücksichtigt wurden: Thiosulfat, schweflige Säure, Tetrathionat und höhere Polythionate, Schwefel, Metallsulfid und in Lösung verbliebenes Metallsalz. Trithionat und Sulfat waren in den untersuchten Lösungen höchstens in so geringen Spuren zugegen, daß sich eine quantitative Bestimmung nicht durchführen ließ.

Die Bestimmung des Thiosulfats, der schwefligen Säure und der Polythionate erfolgte nach den in Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 51 angegebenen Methoden auf jodometrischem Wege. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß die Metallsalze, hauptsächlich die Arsen- und Antimonverbindungen ebenfalls mit Jod reagieren, also Fehler bei der Bestimmung der vorgenannten Stoffe verursachen können. Wie wir uns überzeugten, sind die Fehler in Gegenwart von Antimonchlorid oder von weniger als 10 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Arsenit zu vernachlässigen. Um die Störungen durch größere Mengen arseniger Säure möglichst

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. ABEGGS Handbuch d. anorg. Chem. IV. Bd. 1 Abt., 1. Hälfte, S. 542.

zu vermeiden, sättigte man die Proben vor der Ausführung der Sulfit- und Cyanidmethode zunächst in der salzsauren Lösung mit Jod, dann fügte man einen Überschuß an Natriumacetat zu, titrierte wieder mit Jod und setzte nun erst das Alkalisulfit bzw. -Cyanid zu. Bei der Sättigung mit Jod in der mineralsauren Lösung wird die schweflige Säure, in der Acetatlösung die arsenige Säure oxydiert. Die getrennte Sättigung ist notwendig, da die schweflige Säure vor dem Herabsetzen der Acidität entfernt werden muß, um Änderungen in der Zusammensetzung der Polythionatlösung zu vermeiden.

Zur Bestimmung der Metallsulfide, des Schwefels und des in Lösung verbliebenen Metalls verfuhr man wie folgt: Die abfiltrierten und mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschläge wurden bei 95–100° getrocknet und gewogen. Bei der Untersuchung der Antimonniederschläge wurde dann der Niederschlag, der sich in einem Porzellanfiltertiegel befand, im CO<sub>2</sub>-Strome auf 280–300° erhitzt und nach dem Erkalten das zurückbleibende Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> gewogen. Die Differenz der Wägungen ergibt den Schwefel.

Die Arsenniederschläge wurden mit Salpetersäure oder Brom oxydiert und entweder die erhaltene Schwefelsäure oder die Arsensäure bestimmt. Da die getrockneten Niederschläge von den Oxydationsmitteln schwer angegriffen werden, setzte man meist zwei Parallelversuche an. In dem einen Versuch wurden die Niederschläge abfiltriert, getrocknet und gewogen. Das Filtrat diente zur Bestimmung der Polythionate usw. In dem zweiten Versuch wurde der abfiltrierte und noch feuchte Niederschlag sofort mit Bromlauge auf dem Wasserbade digeriert, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure nach der Benzidinmethode oder die Arsensäure jodometrisch bzw. gewichtsanalytisch bestimmt. Im Filtrat des zweiten Versuchs wurde zur Kontrolle mitunter auch das noch in Lösung befindliche Arsen bestimmt, nach dem man die Schwefelverbindungen mit Brom oxydiert hatte. Bei späteren Versuchen erreichte man eine bequeme Oxydation auch der getrockneten Niederschläge mit flüssigem Brom bei Gegenwart von Äther.<sup>1)</sup>

#### Die nicht katalysierte Zersetzung des Thiosulfats.

Die Versuche 1 und 2 der Tabelle 1 betreffen die Zersetzung des Thiosulfats durch reine wäßrige Salzsäure. Wie man sieht, findet vorwiegend ein Zerfall des Thiosulfats in Schwefel und schweflige Säure statt, der durch die Erhöhung der Acidität weiter begünstigt wird. Dementsprechend nimmt die Polythionatbildung mit zunehmender Säurekonzentration ab. In Versuch 1 mit 15 cm<sup>3</sup> n-HCl sind 63% des Thiosulfats in Schwefel und schweflige Säure und 14% in Polythionate übergegangen. Für den mit 31 cm<sup>3</sup> n-HCl ausgeführten Versuch 2 gelten die Zahlen 86 bzw. 8%. Ähnliche Resultate erhielten u. a. RIESENFELD und GRÜNTAL.<sup>2)</sup> Unsere

<sup>1)</sup> K. K. JÄRVINEN, *Z. anal. Chem.* **63** (1923), 377.

<sup>2)</sup> E. H. RIESENFELD u. E. GRÜNTAL, *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.* **6** (1924), No. 9, 1.



Versuche bilden auch insofern eine Bestätigung der Beobachtungen dieser Autoren, als sie zeigen, daß die Thioschwefelsäure in schwach saurer Lösung in beträchtlicher Konzentration existenzfähig ist, denn in Versuch 1 (Molverhältnis  $1 \text{ S}_2\text{O}_3^{''} : 1,5 \text{ HCl}$ ) sind nach 15 Stunden noch 20% des angewandten Thiosulfats erhalten geblieben. RIESENFELD und GRÜNTAL fanden, als sie Thiosulfat und Salzsäure in 0,1 n-Lösung im Molverhältnis 1:1 aufeinander einwirken ließen, nach einem Tage noch 40% des Thiosulfats wieder.

Tabelle 1.

Angewendet		10 cm <sup>3</sup> Lsg. verbr. cm <sup>3</sup> 0,1-J für				g S in 100 cm <sup>3</sup>	Millimole pro Liter					% Poly- thionat	
cm <sup>3</sup> n- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cm <sup>3</sup> 2 n- HCl	Zusatz	SO <sub>3</sub> <sup>''</sup> - Meth.	CN'- Meth.	CH <sub>3</sub> O- Meth.		HSO <sub>3</sub> ' + S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>''</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>''</sup>	HSO <sub>3</sub> '	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>''</sup>		S
20,36	15	—	6,22	3,22	3,99	29,74	0,4118	10	2	129	40	128	14,2
20,24	31	—	1,88	1,05	0,75	35,46	0,5596	5	2	174	8	175	8,1
20,15	15	4 cm <sup>3</sup> 5 % HgCl <sub>2</sub>	6,76	3,55	5,41	28,32	—	6	3	115	54	—	10,4
20,15	15	30 cm <sup>3</sup> 0,1 n-Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6,47	3,52	4,87	26,49	—	5	6	108	49	—	12,1
19,50	15	10 cm <sup>3</sup> 0,1 n-BiCl <sub>3</sub>	5,74	3,72	2,33	22,49	—	14	7	101	23	—	25,1
20,96	16	10 cm <sup>3</sup> 0,1 n-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	6,47	3,31	4,67	28,81	—	9	1	121	47	—	11,7
20,96	16	40 cm <sup>3</sup> 0,1 n-Na <sub>4</sub> WO <sub>4</sub>	7,98	4,26	6,22	26,68	—	6	6	112	62	—	12,9
20,96	15	10 cm <sup>3</sup> 0,077 n-Na <sub>2</sub> S	6,51	3,54	4,19	27,23	0,4232	9	6	115	42	132	16,4
20,96	15	40 cm <sup>3</sup> 0,077 n-Na <sub>2</sub> S	7,97	4,63	4,42	20,79	0,4303	11	13	82	44	134	25,5

Zu den Versuchen 3—9 ist folgendes zu bemerken:  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  (Versuche 3 und 4) beeinflussen den Säurezerfall des Thiosulfats nur unwesentlich. Bei der in Versuch 5 gefundenen geringen Vermehrung der Polythionatausbeute handelt es sich wahrscheinlich nicht um eine spezifische Wirkung des Wismutsalzes, sondern wenigstens zum Teil um Analysenfehler, denn das Wismut beeinträchtigt die jodometrische Bestimmung der Schwefelverbindungen ziemlich stark. Versuche mit größeren Zusätzen von  $\text{BiCl}_3$  führten deshalb zu unbrauchbaren Resultaten. Die Natriumwolframatlösung (Versuche 6 und 7) war durch Auflösen von 6,6 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in 200 cm<sup>3</sup> Wasser hergestellt. Beim Ansäuern der mit Wolframat versetzten Thiosulfatlösung schied sich ein gelber, aus Wolframsäure und Schwefel bestehender Niederschlag aus. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit war zur Zeit der Analyse blau gefärbt, enthielt also niedere Wolframverbindungen. Eine Vermehrung der Polythionatausbeute durch Wolframat findet nicht statt.

Versuch 8 zeigt, daß kleine Mengen Schwefelwasserstoff ohne Einfluß auf den Zerfall des Thiosulfats sind (vgl. S. 369). Die etwas größere Polythionatausbeute in dem mit höherer Natriumsulfidkonzentration ausgeführten Versuch 9 ist auf die Wechselwirkung des Schwefelwasserstoffs mit der schwefligen Säure zurückzuführen.

#### Versuche mit Arsenverbindungen.

Die n-Arsenitlösung wurde durch Auflösen von 49,5 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in Natriumcarbonatlösung und Auffüllen mit Wasser zu einem Liter hergestellt. Zu den Versuchen 10—19 diente eine 10fach verdünnte Lösung. Die Arseniatlösung stellte man durch Auflösen des käuflichen Natriumarseniats in Wasser her. Der Titer der Lösung wurde auf jodometrischem Wege nach ROSENTHALER festgestellt.

Beim Ansäuern der mit kleinen Mengen Arsenit oder Arseniat versetzten Thiosulfatlösung tritt sofort ein sehr deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, der alsbald durch den immer stärker werdenden Geruch nach Schwefeldioxyd verdrängt wird. Einige Minuten später beginnt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung des aus Schwefel und Arsensulfid bestehenden Niederschlags zu trüben. Zur Zeit der Analyse, also etwa 15—20 Stunden nach dem Herstellen der Mischung, hatten sich die Niederschläge meist vollständig abgesetzt. Nur in den mit hoher Säurekonzentration ausgeführten Versuchen 18 und 19 blieb der äußerst feinkörnige Niederschlag in der Flüssigkeit verteilt. Um ein klares Filtrat zu erzielen, mußte man mit Speckstein oder Kieselgur schütteln. Die Filtrate trübten sich aber nach kurzem Stehen wieder.

In Tabelle 2, S. 377 sind die mit kleinen Mengen Arsenit und Arseniat erhaltenen Resultate zusammengestellt. Die Thiosulfatgehalte der Endlösung in der Tabelle sind nicht aufgenommen, da das angewendete Thiosulfat stets bis auf den unwesentlichen Rest von 1—2 Millimolen pro Liter verschwunden war. Die Polythionatausbeuten in der letzten Rubrik der Tabelle sind in Prozent des Thiosulfatschwefels berechnet. Für die Richtigkeit der durchgeführten Analysen spricht die gute Übereinstimmung der in der vorletzten Rubrik angegebenen Werte für die Summe Schwefel. Eine ähnliche, bezüglich des Sauerstoffgehalts durchgeführte Kontrolle<sup>1)</sup> liefert ebenfalls gut übereinstimmende Zahlen.

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. A. KURTENACKER und A. CZERNOTZKY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 175 (1928), 231.



Vers.-Nr.	Angewendet cm <sup>3</sup>			10 cm <sup>3</sup> Lsg. verbrauchen cm <sup>3</sup> 0,1 n-J für			g in 100 cm <sup>3</sup>		Millimole pro Liter						Summe S		Polythionat %	
	n- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 n- NaHS <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub>	2n- HCl	SO <sub>3</sub> ''- Meth.	CN'- Meth.	HSO <sub>3</sub> ' + S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + S	davon As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	S <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ''	HSO <sub>3</sub> '	S	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	ange- wendet	ge- fun- den		
10	20,96	1	15	11,99	7,74	2,01	0,1379	n <sup>1)</sup>	—	41	35	9	43	n <sup>1)</sup>		420	401	82
11	19,65	5	15	13,25	7,73	1,16	0,0886	0,0263	—	55	21	5	20	1		393	391	92
12	19,65	10	15	12,55	8,13	1,09	0,1191	0,0515	—	44	35	4	22	2		393	392	92
13	20,96	0,2	31	7,90	4,85	16,20	0,3101	n <sup>1)</sup>	—	31	18	81	97	n <sup>1)</sup>		420	407	54
14	19,58	1	31	13,44	6,94	4,62	0,0796	n <sup>1)</sup>	—	65	4	22	24	n <sup>1)</sup>		392	389	87
15	19,58	3	31	14,94	7,40	2,80	0,0265	0,0117	2	71	—	13	5	0,5		392	391	93
16	19,65	5	31	15,16	7,45	2,70	0,0259	0,0194	3	71	—	13	2	0,8		393	392	95
17	19,65	10	31	14,79	7,55	2,44	0,0455	0,0337	—	72	2	11	4	1		393	388	94
18	20,96	1	63	14,06	6,50	8,35	0,0914	n <sup>1)</sup>	11	54	—	42	28	n <sup>1)</sup>		420	406	80
19	20,96	1	63	14,04	6,62	8,50	n <sup>1)</sup>	n <sup>1)</sup>	8	58	—	42	n <sup>1)</sup>	n <sup>1)</sup>		420	—	80
20	19,45	1	15	12,30	7,62	1,56	0,1087	0,0059	—	47	29	7	32	0,2		389	392	90
21	19,45	10	15	12,18	7,94	1,36	0,1117	0,0647	—	42	36	5	15	2,7		389	388	91

Tabelle 3.

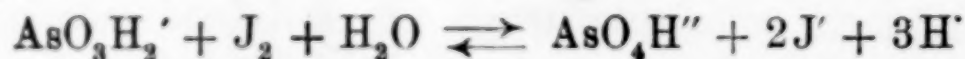
Vers.-Nr.	Angewendet cm <sup>3</sup>			10 cm <sup>3</sup> Lösung verbrauchen cm <sup>3</sup> 0,1 n-J für			g in 100 cm <sup>3</sup>		Millimole pro Liter						% Polythionat
	n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-NaHSO <sub>3</sub>	2 n-HCl	SO <sub>3</sub> ''-Meth.	CN'-Meth.	HSO <sub>3</sub> ' + S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + S	dav. As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ''	HSO <sub>3</sub> '	S	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		
22	19,60	2	15	10,84	7,86	1,24	0,1965	0,1184	31	47	5	25	5	87	
23	19,50	5	15	10,62	8,02	3,08	0,2563	0,2260	26	53	14	9	9	87	
24	20,96	2	31	14,93	7,81	3,15	0,0810	0,0549	71	6	15	8	2	91	
25	19,50	10	31	10,70	6,97	10,12	0,2877	0,2556	37	31	50	10	10	79	
26	19,50	20	31	8,83	6,74	n <sup>1)</sup>	0,3916	0,3388	21	46	48	17	14	73	
27	19,50	40	31	7,40	6,85	n <sup>1)</sup>	0,4672	0,3659	5	63	42	32	15	71	
28	19,45	1,83 n-Na <sub>2</sub> HA <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		10,91	8,10	n <sup>1)</sup>	0,2304	0,2073	28	51	n <sup>1)</sup>	7	8	88	
29	19,50	5	15	9,90	7,88	n <sup>1)</sup>	0,1551	0,1396	20	58	29	5	6	85	
30	19,50	10	31	10,00	8,83	n <sup>1)</sup>	0,0034	n <sup>1)</sup>	12	77	n <sup>1)</sup>	1	—	94	
31	19,50	20	31	9,98	9,45	n <sup>1)</sup>	—	—	5	89	n <sup>1)</sup>	—	—	98	

<sup>1)</sup> n = nicht bestimmt.

Das S. 368 erwähnte Ansteigen des mittleren Schwefelgehalts der Polythionate mit der Acidität der Lösung ergibt sich besonders deutlich durch Vergleich der Versuche 10, 14 und 18, die mit der gleichen Arsenmenge, aber mit im Verhältnis 1:2:4 steigender Säurekonzentration ausgeführt wurden. Man sieht, daß bei der niedrigsten Acidität ein aus etwa gleichen Teilen Tetra- und Pentathionat bestehendes Polythionatgemisch entsteht, bei der mittleren Acidität ergibt sich nahezu reines Pentathionat, in der sehr stark sauren Lösung schließlich ist in der Tabelle ein Gemenge von Penta- und Hexathionat ausgewiesen. Im letzteren Falle sind die Gehalte an Penta- und Hexathionat aus der Sulfit- und Cyanidmethode unter der Voraussetzung berechnet, daß die Lösung kein Tetrathionat enthält. Wenn Tetrathionat zugegen ist, muß der Gehalt an Hexathionat noch größer sein als angegeben. Vorläufig fehlen aber die Mittel um auf die An- oder Abwesenheit von Tetra- thionat zu prüfen.<sup>1)</sup>

In Tabelle 3, S. 377 sind die Versuche mit hohen Zusätzen an Arsenit und Arseniat vereinigt, auf deren wesentliche Ergebnisse bereits S. 370 und 371 hingewiesen worden ist. Hinzuzufügen ist folgendes: Die Versuche 22, 23 bzw. 24—27, die mit steigender Arsenit-, aber gleicher Säuremenge ausgeführt wurden, lassen die Vermutung aufkommen, daß die Arsenitkonzentration einen großen Einfluß auf die Zusammensetzung der Polythionate ausübe, in der Art, daß mit steigender Arsenitkonzentration zunehmend mehr Tetra- thionat gebildet werde. Tatsächlich ist diese Erscheinung dem Um- stande zuzuschreiben, daß die verwendete Arsenitlösung alkalisch reagierte, also einen großen Teil der Salzsäure neutralisierte. Z. B. verbrauchten 10 cm<sup>3</sup> Lösung nach vollzogener Reaktion zur Neu- tralisierung gegen Methylorange in Versuch 25 32,0 cm<sup>3</sup> 0,1 n-NaOH, in Versuch 27 dagegen nur 7,6 cm<sup>3</sup>. Die Zusammensetzung der Polythionate wird also hier wie in den oben erwähnten Fällen durch die Acidität der Lösung bedingt.

Die jodometrische Bestimmung der schwefligen Säure mußte in den mit hoher Arsenit- oder Arseniatkonzentration ausgeführten Versuchen unterbleiben, da man infolge Einstellung des Gleich- gewichts:



je nach der Acidität der Lösung und der Titrationsdauer ganz ver-

<sup>1)</sup> Vgl. A. KURTENACKER und A. CZERNOTZKY, *Z. f. anorg. u. allg. Chem.* 174 (1928), 179.



schiedene Jodverbrauchswerte erhält. In den Versuchen 26, 27 und 29 wurde der  $\text{HSO}_3'$ -Gehalt acidimetrisch ermittelt, indem man die Lösung mit Lauge nacheinander gegen Methylorange und Phenolphthalein titrierte. In den mit größerer Arseniatkonzentration ausgeführten Versuchen 30 und 31 versagte auch dieses Verfahren, da die in Lösung verbliebene Arsensäure störend wirkt.

Überschüssige Arsensäure soll das Thiosulfat glatt zu Tetra-thionat oxydieren, in Versuch 31 wird jedoch auch die Bildung einer kleinen Menge Pentathionat ausgewiesen. Wahrscheinlich liegen hier aber Analysenfehler vor, die in dem in Betracht kommenden Ausmaße von wenigen Zehntel  $\text{cm}^3$  0,1 n-J angesichts der großen Mengen anwesender arseniger und Arsensäure leicht erklärlich sind (vgl. S. 374).

Tabelle 4.

Versuch	Angewendet			10 $\text{cm}^3$ Lsg. verbrauch. $\text{cm}^3$ 0,1 n-J für			Millimole pro Liter			Polythionat %
	$\text{cm}^3$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Zusatz	$\text{cm}^3$ 2 n-HCl	$\text{SO}_3''$ - Meth.	$\text{CN}'$ - Meth.	$\text{HSO}_3' +$ $\text{S}_3\text{O}_3''$	$\text{S}_5\text{O}_6''$	$\text{S}_4\text{O}_6''$	$\text{HSO}_3'$	
32	20,06	$\text{As}_2\text{S}_3$	32	1,76	1,05	34,76	7	1	171	10
33	20,96	$\text{As}_2\text{S}_3 + 1 \text{ cm}^3$ 0,1 n- NaOH	30	15,38	7,71	2,17	76	—	10	91
34	20,96	5 $\text{cm}^3$ 0,1 n- $\text{H}_2\text{AsO}_3'$	15	12,21	7,96	1,22	43	36	5	86
35	20,96	+ 5 $\text{cm}^3$ 0,07 n- $\text{Na}_2\text{S}$	15	12,01	7,91	1,10	41	37	4	84

In Versuch 32 (Tabelle 4) wurde die neutrale Thiosulfatlösung mit etwas frisch gefälltem und gewaschenem Arsensulfid versetzt und dann mit Salzsäure angesäuert. Ein Vergleich mit Versuch 2 (Tabelle 1) ergibt, daß das Arsensulfid keine Änderung des Thiosulfatzerfalls bewirkt. In den Versuchen 33 und 34 kam annähernd die gleiche Menge Arsensulfid zur Anwendung, die benutzte Thiosulfatlösung war jedoch mit einer kleinen Menge Lauge versetzt. Trotzdem das Arsensulfid mit der alkalischen Flüssigkeit nur kurze Zeit in Berührung blieb, also nur wenig Arsen in Lösung gegangen sein konnte, ergab sich eine etwa 90%ige Umwandlung des Thiosulfats in Polythionat, wobei der verhältnismäßige Anteil des Pentathionats in den Reaktionsprodukten wie sonst mit der Steigerung der Acidität zunimmt.

Die S. 369 erwähnten Versuche mit konzentrierter Salzsäure wurden wie folgt ausgeführt: 90  $\text{cm}^3$  Salzsäure ( $D = 1,19$ ) wurden mit 5  $\text{cm}^3$  0,1 n- $\text{AsCl}_3$  versetzt, auf etwa  $-10^\circ$  abgekühlt und hierauf mit 10  $\text{cm}^3$  ebenfalls stark gekühlter n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gemischt.

Es fiel sofort Chlornatrium aus, aber kein Arsensulfid oder Schwefel. Die über dem Chlornatrium befindliche Flüssigkeit blieb durch mindestens 20 Stunden vollkommen klar. Zu den in der folgenden Tabelle angegebenen Zeiten erfolgte die Bestimmung des Thiosulfats und der schwefligen Säure in je 10 cm<sup>3</sup> der Lösung auf dem üblichen jodometrischen Wege. Die Polythionatbestimmung ergibt keine brauchbaren Werte.<sup>1)</sup> Zum Vergleich sind in die Tabelle die Ergebnisse der ohne Arsenzusatz ausgeführten Parallelversuche aufgenommen.

Tabelle 5.

Vers.-Nr.	Zeit	cm <sup>3</sup> 0,1 n-AsCl <sub>3</sub>	Millimole in 100 cm <sup>3</sup>	
			S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	HSO <sub>3</sub> '
36	15'	0	6,5	2,8
	18'	5	6,2	3,0
37	1 <sup>h</sup>	0	4,9	4,3
		5	5,5	3,9
38	15 <sup>h</sup>	0	0,5	5,4
	18 <sup>h</sup>	5	1,9	5,9

Wie man sieht, bewirkt der Zusatz von Arsentrichlorid nur eine geringe Änderung der Thiosulfat- und Schwefligsäurewerte, demnach keinesfalls eine wesentliche Vermehrung der Polythionatausbeute.

#### Versuche mit Antimon-, Molybdän- und Zinnverbindungen.

Die zu den Versuchen 39—43 (Tabelle 6) verwendete Antimontrichloridlösung war durch Auflösen von 7,21 g (= 1/40 Mol) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Salzsäure und Verdünnen zu einem Liter hergestellt. Unmittelbar nach dem Zufügen dieser Lösung und der Salzsäure zu dem Thiosulfat tritt Geruch nach Schwefelwasserstoff auf und es fällt ein

Tabelle 6.

Vers.-Nr.	Angewendet cm <sup>3</sup>			10 cm <sup>3</sup> Lsg. verbrauchen cm <sup>3</sup> 0,1 n-J für			g in 100 cm <sup>3</sup>		Millimole pro Liter					Polythionat o/100
	n- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 n- SbCl <sub>3</sub>	2 n- HCl	SO <sub>3</sub> ''- Meth.	CN'- Meth.	HSO <sub>3</sub> ' + S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	S	S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ''	HSO <sub>3</sub> '	S	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	
39	20,96	5	15	7,90	5,81	11,06	0,0012	—	21	35	53	—	0,04	59
40	20,96	10	15	12,20	7,49	3,72	0,0450	0,1115	47	26	17	35	1,3	81
41	20,15	30	15	13,22	7,87	1,38	—	—	53	25	6	—	—	91
42	20,96	5	30	6,70	4,31	18,44	0,0046	—	24	18	91	—	0,14	46
43	20,96	10	30	10,19	5,76	12,10	0,0031	0,2224	44	12	59	68	0,1	64

<sup>1)</sup> Näheres über die Verlässlichkeit der Analysenwerte und über den Reaktionsverlauf vgl. A. KURTENACKER und A. CZERNOTZKY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 175 (1928), 231.



orangeroter Niederschlag von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und S, der sich beim Stehen über Nacht gut absetzt. In stark saurer Lösung (Versuche 42 und 43) besteht der Niederschlag fast nur aus Schwefel, die Polythionat- ausbeute ist in diesen Versuchen viel geringer als in den mit der halben Salzsäuremenge ausgeführten Versuchen.

Ein Vergleich der Versuche dieser Tabelle mit jenen der Tabelle 2 beweist die viel geringere katalytische Wirksamkeit des dreiwertigen Antimons gegenüber der arsenigen Säure.

Die Molybdatlösung (Tabelle 7) enthielt 16,6 g Ammonmolybdat  $\left( \frac{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{70} \right)$  im Liter. Die mit Molybdat versetzte Thiosulfatlösung färbte sich beim Ansäuern sofort braun. Nach etwa einer Minute fiel ein schokoladebrauner Niederschlag von Molybdänsulfid aus. Dieser war so feinkörnig, daß er durch jedes Filter ging. Daher arbeitete man hier statt in Kölbchen in verschließbaren Standzylindern, in welchen sich der Niederschlag nach etwa 20—40 stündigem Stehen hinreichend absetzte. Zur Analyse wurde zunächst eine klare Probe entnommen, in welcher man den Gesamtjodverbrauch bestimmte. Dann hebte man eine größere Menge Flüssigkeit vorsichtig ab, schüttelte zur Entfernung einzelner feiner Niederschlagsteilchen mit Specksteinpulver und filtrierte dann durch einen Goochtiiegel mit doppelter Filtrierpapierscheibe. Das klare, gelb gefärbte Filtrat diente zur Bestimmung der Lösungsbestandteile. Molybdän war in dem Filtrat mittels der Rhodanreaktion leicht nachzuweisen.

Tabelle 7.

Angewendet $\text{cm}^3$			10 $\text{cm}^3$ Lösung verbrauchen $\text{cm}^3$ 0,1 n-J für				Millimole pro Liter				Polythionat %
n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,1 n- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	2 n- $\text{HCl}$	$\text{SO}_3''$ - Meth.	$\text{CN}'$ - Meth.	$\text{HSO}_3' +$ $\text{S}_2\text{O}_3''$	$\text{S}_2\text{O}_3''$	$\text{S}_5\text{O}_8''$	$\text{S}_4\text{O}_6''$	$\text{HSO}_4'$	$\text{S}_2\text{O}_3''$	
20,96	5	16	7,23	5,60	12,56	1,01	11	40	58	10	51
20,96	10	16	8,93	7,05	3,87	0,46	15	53	17	5	68
20,96	5	31	4,40	2,92	26,27	0,37	13	15	129	4	30
20,96	10	31	6,63	4,85	17,40	0,22	18	26	86	2	46
n- $\text{SnCl}_4$											
20,15	1	15	12,63	7,16	3,9	—	55	17	19	—	82
20,15	3	15	13,17	7,75	4,3	—	53	23	20	—	89
20,15	5	15	13,72	7,85	4,2	—	57	20	21	—	91

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wurde mit Molybdat keine so vollständige Überführung des Thiosulfats in Polythionat

erzielt wie mit Arsen oder Antimon. Besonders in stark saurer Lösung ist die Polythionatausbeute gering.

Es wurden auch Versuche mit größeren Molybdatzusätzen angestellt. Beim Ansäuern färbten sich diese Lösungen aber sofort tief blauschwarz, was die Bestimmung der Schwefelverbindungen unmöglich machte.

Zu den Versuchen 48—50 diente eine Lösung, die 260 g  $\text{SnCl}_4$  im Liter enthielt. Beim Ansäuern der mit dieser Lösung versetzten Thiosulfatlösung trat Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, kurz nachher der immer stärker werdende Geruch nach Schwefeldioxyd. Nach etwa einer Minute begann sich die Lösung zu trüben, über Nacht bildete sich ein geringer gelblicher Bodensatz, der nicht näher untersucht wurde. Die Analyse der Lösungen gestaltete sich insofern schwierig, als beim Neutralisieren Zinnsäure ausfiel, welche das Erkennen der Titrationsendpunkte sehr erschwerte. Um diesen Übelstand einigermaßen abzuwenden, versetzte man die Proben vor dem Neutralisieren mit viel Chlorammonium. Der Erfolg war aber nicht sehr befriedigend. Die Analysenergebnisse sind deshalb nicht ganz zuverlässig, immerhin zeigen sie, daß sich in Gegenwart des Zinnsalzes bedeutende Mengen Polythionat bilden, was übrigens durch die in den Lösungen sehr kräftig zu erhaltende Pentathionatreaktion bestätigt wird.

*Brünn, Deutsche technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1928.

---



## Heliumuntersuchungen. IV.<sup>1)</sup>

### Über den Heliumgehalt von Erdgasen.

Von F. PANETH, H. GEHLEN und K. PETERS.

Mit einer Figur im Text.

Während die Untersuchung der Erdgase auf ihren Heliumgehalt in Amerika und Japan schon seit langem in großem Umfang betrieben wird<sup>2)</sup>, sind in Deutschland nur wenige Analysen ausgeführt worden. Die einzige Erdgasquelle, die vor Beginn unserer Arbeit in Deutschland auf Helium untersucht worden war, ist die von Neuen- gamme bei Hamburg. Der Prozentgehalt dieser Quelle an Helium ist von VOLLER und WALTER<sup>3)</sup> und von CZAKO<sup>4)</sup> in den Jahren 1911 und 1912 zu 0,014 bestimmt worden. Dieser Gehalt ist bedeutend geringer als der vieler amerikanischer Erdgase, von denen manche bis 1,8% Helium enthalten. Da es aber keineswegs unwahrscheinlich war, daß auch in Deutschland Erdgase von höherem Heliumgehalt vorkommen, haben wir mehrere andere deutsche Erdgase (neben einigen außerdeutschen europäischen Gasen) auf Helium- bzw. Edel- gase untersucht und dabei tatsächlich ein Gas gefunden, das in der Größenordnung des Heliumgehaltes bereits an die technisch aus- gebeuteten amerikanischen Quellen heranreicht. Die von uns be- nutzte Methode schließt sich eng an ein von uns vor kurzem be- schriebenes Verfahren zum Nachweis kleinster Heliummengen

<sup>1)</sup> I. Mitteilung über Heliumuntersuchungen *Z. phys. Chem.* **134** (1928), 353; II. u. III. Mitteilung ebenda (im Erscheinen).

<sup>2)</sup> Vgl. den zusammenfassenden Bericht über die amerikanischen Erdgas- quellen von G. SH. ROGERS (Geolog. Survey, Department of the Interior, *Pro- fessional Paper* **121**, 1921). Untersuchungen über japanische Erdgasquellen wurden veröffentlicht von NOBUO YAMADA, Reports of the Aeronautical Research Institute, Tokyo Imperial University, Nr. 6, 1923 und von YOSHIKO KANO und BUNNOSUKE YAMAGUTI, ebenda Nr. 13, 1926.

<sup>3)</sup> A. VOLLER und B. WALTER fanden auf spektroskopischem Wege die mit den späteren chemischen Untersuchungen überraschend gut übereinstimmenden Zahlen 0,01—0,02%. [*Jahrbuch Hamburger Wiss. Anstalten* **28** (1910), 45.]

<sup>4)</sup> E. CZAKO, *Z. anorg. Chem.* **82** (1912), 249.

an<sup>1)</sup> und unterscheidet sich durch Empfindlichkeit und Einfachheit der Ausführung von den früher bei Erdgasanalysen angewandten Methoden.

Zur Untersuchung des Edelgasgehaltes der Erdgase sind zwei Verfahren in Verwendung. Das erste, von MOUREU und LÉPAPE<sup>2)</sup>, dient dazu, den Gesamtedelgasgehalt, ferner getrennt Helium plus Neon, Argon mit geringen Mengen Krypton und Xenon, und Xenon plus Krypton mit geringen Mengen Argon zu bestimmen, während sich das zweite, von CADY und Mc FARLAND<sup>3)</sup>, auf die Ermittlung des Heliumgehaltes beschränkt.

MOUREU und LÉPAPE arbeiten folgendermaßen. Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe werden durch erhitztes Kupferoxyd zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, und die Kohlensäure durch Ätzkali, das Wasser durch Phosphor-pentoxyd absorbiert. Stickstoff und Sauerstoff werden durch erhitztes Calcium oder Magnesium gebunden. Nachdem keine Druckabnahme mehr zu bemerken und spektroskopisch nur mehr Edelgase erkennbar sind, wird das Volumen gemessen. Dann wird durch mit flüssiger Luft gekühlte Kohle Argon, Krypton und Xenon adsorbiert und das zurückbleibende Helium plus Neon gemessen. Durch partielle Vergasung wird Argon mit geringen Mengen Xenon und Krypton einerseits und Xenon plus Krypton mit geringen Mengen Argon andererseits bestimmt.

CADY und Mc FARLAND kondensieren die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe mit flüssiger Luft. Der Rest der Kohlenwasserstoffe und alle anderen Gase außer Helium und Neon werden an Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft adsorbiert. Nach spektroskopischer Prüfung auf Reinheit wird der Gasrest in ein Meßrohr gepumpt und gemessen.

Die Mehrzahl der anderen Autoren, die über dieses Gebiet bzw. über die Untersuchung von Quell- oder ähnlichen Gasen gearbeitet haben, gebrauchten, wenigstens im Prinzip, die Methode von MOUREU und LÉPAPE; so BOUCHARD<sup>4)</sup>, HENRICH<sup>5)</sup>, SIEVEKING und LAUTENSCHLÄGER<sup>6)</sup>, LEONHARD und RICHARDSON<sup>7)</sup>, BAMBERGER<sup>8)</sup>, BAMBERGER und LANDSIEDL<sup>9)</sup>, PESENDORFER<sup>10)</sup>, THORKELSSON<sup>11)</sup>,

<sup>1)</sup> F. PANETH und K. PETERS, Heliumuntersuchungen I, *Z. phys. Chem.* **134** (1928), 353.

<sup>2)</sup> Vgl. den zusammenfassenden Bericht von CH. MOUREU, *Journ. de Chimie physique* **11** (1913), 63.

<sup>3)</sup> H. P. CADY und D. F. Mc FARLAND, *Journ. Amer. chem. Soc.* **29** (1907), 1523.

<sup>4)</sup> CH. BOUCHARD, *Compt. rend. Acad. Science* **121** (1895), 392.

<sup>5)</sup> F. HENRICH, *Ber.* **41** (1908), 4196; **53** (1920), 1940; F. HENRICH und G. PRELL, ebenda **55** (1922), 3021 und 3026; F. HENRICH u. W. HEROLD, *B.* **60** (1927), 2047.

<sup>6)</sup> H. SIEVEKING und L. LAUTENSCHLÄGER, *Physikal. Ztschr.* **13** (1912), 1043.

<sup>7)</sup> A. G. G. LEONHARD und A. M. RICHARDSON, *Proc. Dublin. Soc.* **17** (1922), 89; *Phys. Ber.* **1923**, 166.

<sup>8)</sup> M. BAMBERGER, *Monatsh. Chem.* **17** (1896), 604.

<sup>9)</sup> M. BAMBERGER und A. LANDSIEDL, *Monatsh. Chem.* **19** (1898), 114.

<sup>10)</sup> F. PESENDORFER, *Chem. Ztg.* **29** (1905), 359.

<sup>11)</sup> K. PRYTZ u. TH. THORKELSSON, *Overs Danske Selsk. Forh.* **1905**, 317; TH. THORKELSSON, ebenda **1910**, 182.



EWERS<sup>1)</sup>, GAUTIER<sup>2)</sup>, DIAZ DE RADA<sup>3)</sup>, PORLEZZA und NORZI<sup>4)</sup>, HARRIS<sup>5)</sup>, PIUTTI<sup>6)</sup>, CLAY<sup>7)</sup>, HENRICH und HEROLD<sup>8)</sup>, und STOCKFISCH.<sup>9)</sup> BAMBERGER ebenso wie EWERS entfernen die letzten Teile Stickstoff nach dem Mischen des Restgases mit Sauerstoff durch Funken über Kalilauge. Andere Autoren entfernen den gesamten Stickstoff, nach dem Mischen mit Sauerstoff, durch Funken über Kalilauge und beseitigen den überschüssigen Sauerstoff mit Pyrogallol; so BEDSON und SHAW<sup>10)</sup>, H. KAYSER<sup>11)</sup>, KELLAS und RAMSAY<sup>12)</sup>, RAYLEIGH<sup>13)</sup> und RAMSAY und TRAVERS.<sup>14)</sup>

Nach der Methode von CADY und MC FARLAND arbeiteten CZAKO<sup>15)</sup>, MC LENNAN<sup>16)</sup>, CHLOPIN und LUKASUK<sup>17)</sup>, YAMADA<sup>18)</sup> und KANO und YAMAGUTI<sup>19)</sup> sowie BUTESCU und ATANASIU.<sup>20)</sup>

In einigen Fällen wurden die Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff nach dem Mischen mit Sauerstoff durch Explosion entfernt; so von NASINI, ANDERLINI und SALVADORI<sup>21)</sup>, ERDMANN<sup>22)</sup>, und von NASINI und PORLEZZA.<sup>23)</sup>

Was die Entfernung der Kohlenwasserstoffe betrifft, so ist diese, wenn man von der Methode von CADY und MC FARLAND absieht, die nur das Helium zu bestimmen erlaubt, stets durch Explosion mit überschüssigem Sauerstoff oder durch Verbrennen mit

<sup>1)</sup> P. EWERS, *Physikal. Ztschr.* **7** (1906), 224.

<sup>2)</sup> A. GAUTIER, *Compt. rend. Acad. Science* **149** (1909), 84.

<sup>3)</sup> DIAZ DE RADA, *Chem. Ztg.* **36** (1912), 688.

<sup>4)</sup> C. PORLEZZA und G. NORZI, *Gazz. Chim. Ital.* **43** (1913), 118.

<sup>5)</sup> I. E. G. HARRIS, *J. Inst. Petrol. Techn.* **7** (1921), 14; *Chem. Abstr.* **1921**, 3897.

<sup>6)</sup> A. PIUTTI und E. BOGGIO-LERA, *Rend. R. Acad. Sc. Fisiche et Mat. d. Napoli* **30** (1924), 92; *Mem. d. R. Acad. Nat. Dei Linc. Sc. Fisiche et Mat.* **14** (1923), 871.

<sup>7)</sup> J. CLAY, *Akad. Amsterdam Versl.* **34** (1925), 337; *C.* **1925**, II. 461; *Phys. Ber.* **14** (1926), 1043.

<sup>8)</sup> F. HENRICH und W. HEROLD, l. c.

<sup>9)</sup> K. STOCKFISCH, *Sitzungsber. d. Preuß. Geolog. Landesanstalt* **1927**, Heft 2, S. 193 und **1928**, Heft 3, S. 97; *Z. f. ang. Chem.* **41** (1928), 472.

<sup>10)</sup> B. PH. BEDSON und S. SHAW, *Proc. chem. Soc. London* **11** (1895), 143.

<sup>11)</sup> H. KAYSER, *Chem. Ztg.* **19** (1895) 1549.

<sup>12)</sup> A. KELLAS und W. RAMSAY, *Chem. News* **72** (1895), 259.

<sup>13)</sup> RAYLEIGH, *Chem. News* **72** (1895), 223; **73** (1896), 247; *Proc. Roy. Soc.* **59** (1896), 198; **60** (1896), 56.

<sup>14)</sup> W. RAMSAY und M. W. TRAVERS, *Proc. Roy. Soc.* **60** (1896), 442.

<sup>15)</sup> CZAKO, l. c.

<sup>16)</sup> J. C. MC LENNAN, *Journ. chem. Soc. London* **117** (1920), 923.

<sup>17)</sup> W. CHLOPIN und A. LUKASUK, *Ber.* **58** (1925), 2392.

<sup>18)</sup> YAMADA, l. c.

<sup>19)</sup> KANO und YAMAGUTI, l. c.

<sup>20)</sup> D. BUTESCU und V. ATANASIU, *Petroleum* **23** (1928), 391.

<sup>21)</sup> R. NASINI, F. ANDERLINI und R. SALVADORI, *Gazz. Chim. Ital.* **36** [1] (1906), 429.

<sup>22)</sup> E. ERDMANN, *Ber.* **43** (1910), 777.

<sup>23)</sup> R. NASINI und G. PORLEZZA, *Atti Instit. Veneto* [9] **1** (1917), 725.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 175.

Kupferoxyd bewirkt worden. Die Explosion relativ großer Gas-mengen mit Sauerstoff hat die bekannten Unannehmlichkeiten, aber auch die Verbrennung mit Kupferoxyd scheint, insbesondere nach CZAKO, und KELLAS und RAMSAY, besondere Schwierigkeiten zu bereiten, ganz abgesehen davon, daß hierbei Kohlendioxyd und Wasser entstehen, die wieder durch besondere Absorptionsmittel entfernt werden müssen. KELLAS und RAMSAY sagen darüber folgendes: „Das einzig Bemerkenswerte war die große Schwierigkeit, die Kohlenwasserstoffe zu entfernen, die lange Zeit der Einwirkung rotglühenden Kupferoxydes widerstanden. Die Absorption mußte zwei Tage hindurch fortgesetzt werden, bevor sie annähernd vollständig war.“

CZAKO wollte bei seinen Arbeiten über Edelgase die Kohlenwasserstoffe ebenfalls durch Kupferoxyd beseitigen, mußte aber nach einigen vergeblichen Versuchen diese Absicht aufgeben und nach der Methode von CADY und Mc FARLAND arbeiten, da es nicht möglich war, die Kohlenwasserstoffe durch Verbrennung mit Kupferoxyd vollständig zu entfernen.

Wir haben den Versuch gemacht, die Kohlenwasserstoffe wie alle übrigen reaktionsfähigen Gase durch glühendes Calcium zu absorbieren. Als Versuchsgas diente ein etwa 99% Methan enthaltendes Erdgas aus Siebenbürgen (vgl. Tab. 2, Erdgas 6). Es zeigte sich, daß das Calcium das Methan nicht nur ebenso vollständig absorbierte wie Stickstoff oder Sauerstoff, sondern daß die Absorption bedeutend rascher verlief als die eines Gemisches von Sauerstoff und Stickstoff, wie z. B. Luft.<sup>1)</sup> Daß von dieser Methode der Kohlenwasserstoffentfernung bei Erdgasanalysen nicht schon früher Gebrauch gemacht wurde, ist um so erstaunlicher, als die Möglichkeit, Kohlenwasserstoffe mit glühendem Calcium zu absorbieren, schon von SODDY<sup>2)</sup> angegeben worden ist.

Hierdurch ist also die Schwierigkeit, die sich der Beseitigung der Kohlenwasserstoffe bei Erdgasanalysen entgegenstellt, behoben und, da nur ein einziges Absorptionsmittel gebraucht wird, gegenüber der Methode von MOUREU und LEPAPE, die vier Absorptionsmittel anwendet, eine beträchtliche Vereinfachung erreicht. Auch nach unserem Verfahren wird getrennt bestimmt: Der Gesamtgehalt an Edelgasen, die Menge Neon plus Helium und die Menge Argon

<sup>1)</sup> Dieser Unterschied in der Geschwindigkeit der Absorption ist so deutlich, daß man bei Gemischen von Methan und Luft aus dem Druck, bei dem sich die Absorption verlangsamt, den Methangehalt recht gut schätzen kann.

<sup>2)</sup> F. SODDY, *Proc. Roy. Soc. [A]* 78 (1906), 923.



plus schwere Edelgase. Eine fraktionierte Trennung der schweren Edelgase haben wir nicht vorgenommen, da die von MOUREU und LEPAPE angewendete Methode umständlich ist und doch keine genauen Werte für Krypton und Xenon liefert. Mit größerer Genauigkeit als durch diese Methode kann man den Gehalt an diesen beiden Gasen aus dem Wert für Argon berechnen, da, wie MOUREU und LEPAPE<sup>1)</sup> gezeigt haben, das Verhältnis  $Ar : Kr : X$  in Erdgasen stets dasselbe ist wie in Luft.

Die Erdgasmengen, die man bei den oben genannten Methoden anwenden mußte, waren anfangs sehr groß; so brauchten CADY und Mc FARLAND 13—15 Liter, Mc LENNAN<sup>2)</sup>, der dieselbe Methode anwendete, 6 Liter. MOUREU und LEPAPE verwandten zuerst ebenfalls mehrere Liter; in einer Arbeit, die 1920 erschienen ist<sup>3)</sup>, wird erwähnt, daß es ihnen gelungen ist, bis auf etwa 200 cm<sup>3</sup> herabzugehen. Falls nur Helium bestimmt werden soll, und Wasserstoff nicht anwesend ist, haben CHLOPIN und LUKASUK<sup>4)</sup> es durch eine Verbesserung der Apparatur CADYS und Mc FARLANDS, die aber am Prinzip nichts ändert, erreicht, mit etwa 150 cm<sup>3</sup> Erdgas arbeiten zu können.<sup>5)</sup>

Die von uns verwandte Apparatur ist gegenüber der früher zum Nachweis kleinster Heliummengen ausgearbeiteten etwas vereinfacht, doch ist sie immer noch empfindlicher als die sonst zu Erdgasanalysen verwendeten, so daß es uns möglich war, noch bequem mit 10 cm<sup>3</sup> Erdgas, d. h. dem zwanzigsten Teil der bisher üblichen Menge, zu arbeiten.<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. MOUREU, l. c. Die von MOUREU ebenfalls angenommene Konstanz  $N_2 : Ar$  ist dagegen in Erdgasen öfters nicht erfüllt [vgl. E. T. ALLEN und E. G. ZIES, National Geographical Society, Washington, *Technical Papers* 1 (1923), 75].

<sup>2)</sup> J. C. Mc LENNAN, l. c.

<sup>3)</sup> C. MOUREU und A. LEPAPE, *Compt. rend. Acad. Science* 171 (1920), 942.

<sup>4)</sup> W. CHLOPIN und A. LUKASUK, l. c.

<sup>5)</sup> Es sei erwähnt, daß kürzlich von D. BUTESCU und V. ATANASIU (l. c.) Erdgasanalysen ausgeführt worden sind, bei denen die Autoren nicht weniger als 40—100 Liter verwendeten, trotzdem aber nur eine spektroskopische „Schätzung“ des Heliumgehaltes vornehmen konnten.

Gleichzeitig mit unserer Arbeit wurden von K. STOCKFISCH (l. c.) einige deutsche Erdgasquellen auf Helium untersucht. Es ist aber zu bemerken, daß der relativ hohe Heliumgehalt der dort angegebenen Quelle von Gramzow auch nur durch eine spektroskopische Schätzung ungefähr ermittelt worden ist.

<sup>6)</sup> Die Vereinfachung der von uns zur Erdgasanalyse benutzten Apparatur gegenüber der früher beschriebenen (PANETH und PETERS, l. c.) wird hauptsächlich





nächst die Kapillare *O* mit Wasser gefüllt und die Apparatur samt Vorratskolben bis zum geschlossenen Hahn 13 vollständig evakuiert wird. Die Flasche, in der das Erdgas eingeliefert worden ist, wird in dem Trog *P* unter Wasser geöffnet und über die Kapillare *O* gestülpt.<sup>1)</sup> Dann wird Hahn 5 geschlossen und Hahn 13 vorsichtig geöffnet, so daß das Gas langsam durch das **U**-Rohr *M*, das je zur Hälfte mit Chlorkalcium und Phosphorpentoxyd gefüllt ist, in den Kolben *L* strömt, dessen Größe der ursprünglichen Flasche angepaßt ist. Hahn 13 bleibt so lange offen, bis der Blasenähler *N* ganz mit Wasser gefüllt ist.

Befindet sich das Erdgas in Wetterflaschen, so werden diese bei Ansatz 7 mit Druckschlauch und Pizeindichtung angeschlossen und das Gas direkt in die Apparatur hineingelassen. Hahn 11 bleibt hierbei geschlossen. Durch den unteren Hahn der Wetterflasche kann man zum Druckausgleich Wasser nachströmen lassen.

Nachdem der Vorratskolben mit Erdgas gefüllt oder die Wetterflasche an Hahn 7 angesetzt ist, wird die Apparatur bis zum Hahn 11 evakuiert und währenddessen der Calciumofen *D*, ein mit Calciumspänen gefülltes Hartglasrohr, das mittels eines ungefetteten Schliffes mit Quecksilberdichtung an die Apparatur angesetzt ist, durch elektrische Heizung auf dunkle Rotglut gebracht. Dann wird noch eine Stunde weiter evakuiert, um alle aus dem Ofen austretenden Gase möglichst zu entfernen. Ist der Ofen schon einmal benutzt worden, so genügt ein Evakuieren von 10 Minuten. Nach Schließen des Hahnes 8 wird bis „Klebevakuum“ weiter evakuiert (kontrollierbar am linken Seitenansatz des Mc Leods *A*) und dann der Hahn 4 zur Pumpe abgestellt. Nun wird aus dem Vorratskolben *L*, in dem sich das trockne Erdgas befindet, eine beliebige Menge Gas, gewöhnlich zwischen 5 und 50 cm<sup>3</sup>, durch Öffnen des Hahnes 6 in die Apparatur hineingelassen und aus dem Druck, der am Manometer *C* abgelesen und, falls er niedrig genug, am McLeod *G* kontrolliert werden kann, und aus dem Apparaturvolumen (Ermittlung des Volumens S. 391) die Gasmenge berechnet. Hahn 8 wird jetzt wieder geöffnet; die Absorption beginnt sofort und ihr Verlauf kann an den Manometern *C*

<sup>1)</sup> Die Gasproben erhält man entweder in sogenannten Wetterflaschen, zylindrischen Glasgefäßen, die auf beiden Seiten mit Hähnen verschlossen sind, oder in beliebigen gut verkorkten und versiegelten Flaschen. Unseren Erfahrungen nach eignen sich für den Versand von Proben gewöhnliche Bier- oder Mineralwasserflaschen wesentlich besser als Flaschen mit Glashähnen, weil diese wegen schlechter Qualität der Hähne meist undicht ankommen.

und *G* verfolgt werden. Tritt keine Druckabnahme mehr ein, was meistens nach einer Stunde der Fall ist, so wird der Calciumofen ausgeschaltet und nach dem Erkalten das Quecksilber im McLeod *A* durch Öffnen des Hahnes 16 steigen gelassen. Das Volumen der Capillare *B* ist vorher durch Auswiegen mit Quecksilber oder durch mikroskopische Ausmessung des Querschnittes bestimmt worden. Nun werden die Drähte der Sekundärleitung eines Funkeninduktors um die Capillare herumgewickelt. War die Absorption vollständig, so läßt die spektroskopische Prüfung nur Edelgase erkennen. Jetzt wird die Edelgasmenge in der Capillare bei verschiedenen Drucken gemessen und, unter Berücksichtigung der Capillardepression sowie des Apparaturvolumens im Verhältnis zu dem des Mc Leods, die gesamte Menge berechnet. Die für die Messung erforderlichen verschiedenen Drucke werden in der Weise hervorgerufen, daß durch entsprechende Stellung des Dreiweghahnes 15 die Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe oder mit der Luft hergestellt wird. Nach der Messung wird das Quecksilber wieder herabgesaugt. Für genaue Druckmessungen ist es nützlich, vom Steigrohr eine Vergleichscapillare abzuzweigen (vgl. Fig. 1), an der die Druckdifferenz einfach abzulesen ist; wird nämlich die Capillardepression nur vorher bestimmt und dann bei der Druckmessung in Rechnung gesetzt, so können größere Fehler dadurch entstehen, daß die Capillardepression durch elektrische Entladungen und Adsorptionserscheinungen beeinflußt wird. Die Messung des Druckes und der Gasfadenlänge erfolgt mit einem Kathetometer. Über die Fadenlänge ist zu sagen, daß sie sich in den hier verwendeten engen Capillaren erst bei Gasmengen von  $10^{-6}$  cm<sup>3</sup> aufwärts entsprechend dem BOYLEschen Gesetz druckabhängig zeigt.

Nachdem so das Gesamtedelgas bestimmt ist, wird das Hartglasrohr *E*, das Adsorptionskohle enthält, mit flüssiger Luft gekühlt und nach eingetretener Adsorption abgeschlossen. Dabei wird alles Argon, Krypton und Xenon adsorbiert, während Neon und Helium zurückbleiben. Das Quecksilber im McLeod *A* läßt man nun wieder steigen, und nach spektroskopischer Prüfung<sup>1)</sup> wird das Gas wieder in der oben beschriebenen Weise gemessen. Bei der Berechnung des Neons und Heliums ist als Korrektur des Apparaturvolumens

---

<sup>1)</sup> Über das Spektrum des Helium, Neon und des aus Luft gewonnenen Gemisches von Neon und Helium vgl. die erwähnte Arbeit von PANETH und PETERS.



ein empirisch ermittelter Faktor für die Kühlung des Kohlerohres mit flüssiger Luft einzusetzen.

Der Durchmesser der Capillare *B* bei diesen und den folgenden Untersuchungen schwankte, je nach der Art und Menge des untersuchten Erdgases, zwischen 1 und 0,1 mm.

Sollte bei der Reinheitsprüfung des Neon-Heliumgemisches noch Wasserstoff zugegen sein, so wird bei größeren Mengen das Gas mit Sauerstoff gemischt, der Wasserstoff in dem Palladiumrohr *H* mit Ofen *J* verbrannt und der überschüssige Sauerstoff in dem Kohlerohr *F* adsorbiert. Der Sauerstoff kann durch Erhitzen eines an die Apparatur angeschmolzenen mit Kaliumpermanganat gefüllten Röhrchens entwickelt werden, oder wird aus einem luftdichten Elektrolyseur<sup>1)</sup> in die Apparatur geleitet. Durch Leerversuche wurde festgestellt, daß während des kurzen, gelinden Erhitzens des Permanganat enthaltenden Röhrchens keine nachweisbaren Heliummengen aus der Atmosphäre durch das heiße Glas in die Apparatur diffundieren. Sind die spektroskopisch gefundenen Mengen Wasserstoff sehr gering, so verschwinden sie von selber bei längerem Betrieb der Spektralröhre (Clean-up-Effekt).

Damit ist neben dem Gesamtedelgasgehalt die Menge Neon plus Helium gefunden und durch Subtraktion vom Gesamtedelgasgehalt kann man die Argonmenge berechnen. Zur Kontrolle kann man aber auch das Argon jetzt direkt bestimmen. Zu diesem Zwecke wird das Neon und Helium nach der Messung vollständig weggepumpt, das Kohlerohr *E* geöffnet und das entweichende Argon mit den geringen Mengen Krypton und Xenon in derselben Weise im McLeod *A* gemessen.

Wie aus obiger Beschreibung hervorgeht, ist die Kenntnis der Volumenverhältnisse der einzelnen Teile der Apparatur notwendig. Diese Bestimmung wird am besten so vorgenommen, daß ein Kolben, dessen Volumen durch Auswiegen mit Wasser genau festgestellt ist, an die Apparatur angeschmolzen und dann in bekannter Weise<sup>2)</sup> die Volumbestimmung vorgenommen wird.

Es sei noch besonders hervorgehoben, daß man nach unserem Verfahren auch solche Edelgase auf Helium untersuchen kann, die stark durch Luft verunreinigt sind, wie es bei ungeschickter Probe-

<sup>1)</sup> Vgl. PANETH und PETERS l. c. S. 364f.

<sup>2)</sup> S. z. B. F. KOHLBAUSCH, Lehrbuch der prakt. Physik, 14. Aufl. S. 86.

## B. Ausland.

Egbell (Tschechoslowakei); das Gas ist in 150 m Tiefe entnommen worden. Geologische Formation: jung-tertiär.

Ratschkowitz (Tschechoslowakei); das Gas stammt aus 300 m Tiefe. Geologische Formation: alt-tertiär.

Göding (= Hodonin, Tschechoslowakei); das Gas entstammt einem Öllager, das 123 m tief liegt.

Bujavice (Kroatien).

Mediasch (Siebenbürgen); über die geologische Charakterisierung dieser letzten zwei Gasquellen ist uns nichts Näheres bekannt.

Tabelle 2.

Erdgas	Untersuchte Erdgasmenge in cm <sup>3</sup>	Gesamt- edelgas in Proz.	Helium in Proz.	Argon aus der Diff. Gesamt- edelgas- Helium (Neon) in Proz.	Argon (direkt) in Proz.
1. Ahlen (Westf.) . . .	1) 3,5 2) 4,8 3) 34,5 im Mittel:	0,275 0,270 0,260 0,268	0,191 0,196 0,189 0,19	0,083 0,074 0,071 0,078	— — — —
2. Ascheberg (b. Münster)	1) 7,2 2) 7,2 im Mittel:	0,089 0,090 0,090	0,075 0,076 0,076	0,014 0,014 0,014	0,020 0,021 0,021
3. Neuengamme (bei Hamburg)	1) 24,7 2) 24,2 3) 6,0 4) 6,6 im Mittel:	0,048 0,047 0,052 0,051 0,05	0,016 0,015 0,017 0,017 0,016	0,032 0,032 0,035 0,036 0,034	0,034 0,034 0,045 0,039 0,037
4. Egbell (Tschechoslowakei)	1) 47,0 2) 23,7 im Mittel:	— 0,06 0,06	0,0051 0,0054 0,0053	— 0,054 0,054	0,060 0,050 0,055
5. Ratschkowitz (Tschechoslowakei)	1) 65,6 2) 47,7 im Mittel:	0,028 0,029 0,028	0,0038 0,0040 0,0039	0,024 0,025 0,024	0,025 0,026 0,026
6. Mediasch (Siebenbürgen)	1) 49,9 2) 51,1 3) 85,2 im Mittel:	— 0,025 0,027 0,026	0,0027 0,0029 0,0028 0,0028	— 0,022 0,024 0,023	0,025 0,022 0,024 0,023
7. Oberg (b. Hannover)	1) 70,1 2) 70,3 im Mittel:	0,013 0,013 0,013	0,002 0,002 0,002	0,011 0,011 0,011	0,011 0,011 0,011
8. Bujavice (Kroatien)	1) 13,2 2) 62,7 im Mittel:	— — —	0,0016 0,0015 0,0016	— — —	0,089 0,099 0,094
9. Heide (Holstein)	1) 49,7	—	0,001	—	0,485
10. Göding (Tschechoslowakei)	1) 60,2 2) 61,3 im Mittel:	0,006 0,006 0,006	0,00037 0,00036 0,00037	0,0056 0,0056 0,0056	0,0058 0,0051 0,0054



Die von uns untersuchten außerdeutschen Quellen haben, wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, einen Heliumgehalt unter 0,006‰, kommen also für Heliumgewinnung überhaupt nicht in Frage, während wir in zwei deutschen Gasquellen (Ahlen und Ascheberg) einen Heliumgehalt gefunden haben, der den technisch ausnutzbaren amerikanischen nahesteht.

Um etwas über die Ergiebigkeit dieser beiden Quellen zu erfahren und um Gasproben zu entnehmen, hat der eine von uns (PETERS) die Ausströmungen an Ort und Stelle besichtigt.<sup>1)</sup> Die heliumreichste ist die Ahleener Quelle mit 0,19‰; sie übertrifft also die Neuengammer um mehr als das 10fache, so daß an eine praktische Ausnutzung gedacht werden konnte. Das Gas entströmt bei Ahlen (in Westfalen) im Bett des Baches Werse und versetzte jahrelang das Wasser auf einer etwa 80 cm im Durchmesser tragenden Stelle in brodelnde Bewegung.<sup>2)</sup> Doch ist die ausströmende Gasmenge nicht groß, sie beträgt bestenfalls 40 m<sup>3</sup> pro Tag. Die Quelle befindet sich auf dem Grundstück der Zeche Westfalen, südlich der Schächte. Auf den Nachbargrundstücken liegen auf einer ziemlich geraden Linie bis 500 m weiter noch einige kleinere Ausströmungen desselben Gases, was eine nachteilige Wirkung auf den Ertrag der Äcker ausübt. Die Errichtung einer Heliumgewinnungsanlage an Ort und Stelle kommt wegen der geringen absoluten Mengen kaum in Frage und der Transport des Erdgases an Stellen, wo solche Anlagen vorhanden sind, wäre noch kostspieliger. Die Quelle entstammt dem westfälischen Carbon und steht wohl in Zusammenhang mit dem darunter befindlichen Kohlenbergwerk; über Versuche, dies zu entscheiden, wird am Schluß dieser Arbeit berichtet.

Die Quelle in Ascheberg ist 1904 in einer Tiefe von 920 m erbohrt worden und hat damals das schwere 30 m lange Bohrgestänge mit großer Wucht herausgeschleudert.<sup>3)</sup> Das Gas entzündete sich

<sup>1)</sup> Wir möchten nicht verfehlen, der Preußischen Akademie der Wissenschaften für ein Stipendium, das diese Reise ermöglichte, unseren ergebensten Dank auszusprechen.

<sup>2)</sup> Vgl. die Beschreibung der Gasquelle von TH. WEGNER, *Glückauf* 1924, Nr. 30/31, S. 5. Denselben Anblick bot die Quelle auch noch im Oktober 1926. Bei einem kürzlich stattgefundenen Besuch (Juli 1928) war aber die Ausströmung aus dem Wasser — bei sehr niedrigem Wasserstand der Werse — nur sehr schwach; schätzungsweise 500 Liter pro Tag gegenüber 40000 Liter im Oktober 1926.

<sup>3)</sup> Zeitungsberichte aus Ascheberg vom 26.—28. Februar und 15. und 17. März 1904. Wir verdanken den Hinweis auf diese Berichte den städtischen Betriebswerken Münster, denen wir auch für die Unterstützung bei der Probenentnahme und die Mitteilung der in Tab. 4 wiedergegebenen Analyse des Gases verbindlichst danken.

und der Bohrturm brannte ab. Die Quelle war bis 1917 mangelhaft verschlossen, so daß dauernd Gas ungenutzt ausströmte, dann wurden Bohrröhre eingelassen und die Quelle durch eine 2 km lange Leitung mit der Ferngasleitung Münster verbunden. Die Quelle steht unter einem Druck von 35 Atmosphären, das Gas hat 9000 Kalorien, wird aber gegenwärtig nicht benutzt. Es entströmt doppelt so viel Gas wie in Ahlen, der Heliumgehalt ist nicht ganz halb so groß, so daß etwa die gleiche Helium-Ergiebigkeit vorhanden ist. Auch dieses Gas entstammt dem Carbon und steht offenbar in Zusammenhang mit dem dortigen Kohlenvorkommen.

Von anderer Art ist das Erdgas in der Nähe von Hannover. In Oberg wurde vor drei Jahren in einer Tiefe von 260 m Petroleum erbohrt, aus dem das in der Tabelle angegebene Erdgas absiedet. Es kommt aus braunem sandigen Jura und wird von der Bohrgesellschaft zum Heizen eines Dampfkessels verwendet.

In der folgenden Tab. 3 ist Gehalt und Ergiebigkeit der vier heliumreichsten deutschen Quellen mit einigen ausländischen verglichen.

Tabelle 3.

	Helium in Proz.	Gas m <sup>3</sup> /Tag	Helium m <sup>3</sup> /Tag
Ahlen. . . . .	0,19	41 <sup>1)</sup>	0,08
Ascheberg. . . . .	0,076	72 <sup>2)</sup>	0,06
Neuengamme . . . . .	0,016	3500 <sup>3)</sup>	0,56
Oberg . . . . .	0,002	200	0,004
		(maximal <sup>4)</sup> )	
Forth Worth (Arkansas) . . . . .	0,9	70000	600
1918 tatsächlich gewonnen . . . . .	—	—	400
Petrolia (Texas) . . . . .	0,9	425000	3800
Calgari, Alberta (Canada) . . . . .	0,33	330000	1100
Minamiakita (Japan) . . . . .	0,002	72200	1,4
Enuma (Japan) . . . . .	0,31	1,2	0,004

Man sieht sofort, daß die Heliumproduktion der deutschen Quellen hinter den amerikanischen um mehrere Zehnerpotenzen zurückbleibt. In Nordamerika kann man in wenigen Tagen die zur Füllung eines Luftschiffes von der Größe des „Graf Zeppelin“ (105000 m<sup>3</sup>) nötige Heliummenge gewinnen, während man aus allen vier angeführten deutschen Quellen zusammen genommen etwa 400 Jahre dazu brauchen würde.

<sup>1)</sup> Messung der Gewerkschaft Westfalen, Oktober 1926.

<sup>2)</sup> Nach einer freundlichen Mitteilung der städtischen Betriebswerke Münster.

<sup>3)</sup> Im Jahre 1925. Über die frühere größere Ergiebigkeit s. z. B. HOLT-HUSEN, l. c.

<sup>4)</sup> Nach eigener Messung, Oktober 1926.



Außer in den Vereinigten Staaten und Kanada sind anscheinend nirgends auf unserer Erde Heliumvorkommen in Erdgasen bekannt, die annähernd an die amerikanischen heranreichen. In Japan sind über 150 Erdgasquellen untersucht, von denen die heliumreichste und die ergiebigste in der Tab. 3 angeführt sind. Die japanischen Quellen können ebensowenig auf Helium aufgearbeitet werden wie die deutschen, da die hochprozentigen wenig ergiebig und alle ergiebigen sehr arm an Helium sind.

Für wissenschaftliche Zwecke könnte man aus den deutschen Quellen jederzeit ausreichende Mengen Helium darstellen, wenn es nicht bequemer wäre, es aus radioaktiven Mineralien zu gewinnen. Wenn die Vereinigten Staaten von Amerika kein Ausfuhrverbot für Helium hätten, so wäre es das billigste, es von dorthier zu beziehen, wo der Kubikmeterpreis vor drei Jahren noch 3 \$ betrug, inzwischen aber auf etwa ein Zehntel des Preises gesunken ist.

Einen deutlichen Zusammenhang des Heliumgehaltes der Erdgase mit ihrer chemischen Zusammensetzung haben wir nicht gefunden. In Tab. 4 sind zum Vergleich die Analysen der beiden ergiebigsten deutschen Gasquellen mit denen außerdeutscher zusammengestellt.

Tabelle 4.

	Ascheberg (Westfalen)	Ahlen (Westfalen)	Grant County U. S. A.	Sida, Higasima- sutumu- rafield (Japan)	Nisimu- rayama, Sagae- mati-field (Japan)	Dexter (Kansas, U. S. A.)
CH <sub>4</sub> usw.	94,10	92,20	93,00	93,58	0,00	15,26
CO <sub>2</sub>	0,00	0,4	0,73	0,47	0,74	0,00
O <sub>2</sub>	0,00	0,7	0,00	0,21	0,00	0,2
N <sub>2</sub>	1,5	6,7	6,66	5,71	99,26	82,70
A	0,014	0,08	—	—	—	—
He	0,076	0,19	0,17	0,007	0,2	1,84

Während bei den japanischen Quellen eine angenäherte Proportionalität zwischen Helium- und Stickstoffgehalt besteht<sup>1)</sup>, ist dies bei den amerikanischen und deutschen nicht so deutlich; bei diesen schwankt die Zusammensetzung der heliumführenden Gase innerhalb sehr weiter Grenzen von fast reinem Stickstoff bis zu fast reinem Methan.

Aus der großen Zahl der amerikanischen heliumführenden Quellen haben wir die von Grant County in die Tab. 4 aufgenommen, da sie

<sup>1)</sup> Vgl. KANO und YAMAGUTI, l. c.

fast genau die gleiche Zusammensetzung wie die von Ahlen besitzt. Man beachte, daß die japanische Quelle Sida im Gegensatz dazu nur minimalen Heliumgehalt aufweist, obwohl die übrigen Gasbestandteile auch hier fast in dem gleichen Verhältnis vertreten sind. Während die vier ersten in unserer Tabelle genannten Quellen fast reine Methanquellen sind, geben die letzten beiden Beispiele für typische Stickstoffquellen, die eine aus Japan, die andere aus Amerika, beide mit hohem Heliumgehalt.

Was die Möglichkeit anbelangt, in Deutschland noch weitere heliumreiche Erdgasquellen zu finden, so ist diese wohl vorhanden, aber die Wahrscheinlichkeit ist gering, Quellen von hohem Heliumgehalt und gleichzeitig großer Ergiebigkeit zu finden, um so mehr als auch in Nordamerika die ergiebigen Gasquellen auf ein relativ kleines Gebiet beschränkt sind und in Japan von den vielen vorhandenen Quellen alle, die nennenswerten Heliumgehalt haben, auf Formosa liegen.

Bei der Suche nach stark heliumhaltigen Quellen wäre es natürlich von großem Vorteil, wenn man sich von irgendwelchen geologischen Gesichtspunkten leiten lassen könnte. Ein Zusammenhang zwischen der Radioaktivität der gasführenden geologischen Schichten und dem Heliumgehalt der Erdgase ist bekanntlich nicht vorhanden. Er wäre auch nur zu erwarten, wenn das Helium seine Entstehung den gegenwärtig stattfindenden radioaktiven Zerfallsvorgängen verdanken würde; dazu sind aber die Heliummengen, verglichen mit dem Gehalt der Gesteine an radioaktiven Substanzen, viel zu groß. Es handelt sich um sogenanntes „fossiles Helium“, das während sehr langer Zeiträume in unbekannter Tiefe aus radioaktiven Gesteinen entwickelt wurde und aus geologischen Gründen nicht in die Atmosphäre entweichen konnte.<sup>1)</sup> Die näheren Bedingungen für die Aufspeicherung des Heliums sind uns aber noch nicht bekannt und so ist es bisher ebensowenig möglich gewesen auf Grund irgendwelcher geologischer Kenntnisse den Heliumgehalt von Erdgasen vorauszusagen, wie gestützt auf die übliche chemische Analyse. Das einzige Mittel ist bis auf weiteres die direkte Bestimmung des Heliumgehaltes einer größeren Zahl von Gasquellen.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Das gleichzeitige Auftreten von Helium und Erdgas legt die Vermutung nahe, daß Petroleumlager eine Sperrschicht gegen das Entweichen von Helium gebildet haben (vgl. S. C. LIND, *Proc. Nat. Acad. Washington* **11** (1925), 772).

<sup>2)</sup> Nicht wegen des praktischen, wohl aber wegen des radioaktiven und geologischen Interesses wollen wir auch in Zukunft solche Untersuchungen durchführen und bitten Fachgenossen, uns bei sich bietender Gelegenheit Erdgasproben zuzusenden.



Als Beitrag zu einer geologischen Klärung des Heliumvorkommens schien es uns von Interesse, der Frage nachzugehen, wie weit das in Gasquellen ausströmende heliumführende Methan auch unter Tage verbreitet ist. Gerade bei Ahlen sind die Verhältnisse zu einer solchen Untersuchung besonders günstig, da die Gasausströmung in der Weise über einem tiefen Kohlenbergwerk liegt (Zeche Westfalen). Allerdings sind, nach Mitteilung der Werksleitung, Methan-ausströmungen in diesem Bergwerk höchst selten; da außerdem alles zur Vermeidung von Methanansammlungen getan wird, ist es nur gelegentlich möglich, etwas methanhaltige Grubenluft zu erhalten.<sup>1)</sup>

Wir können über drei Analysen von Grubenluft aus der Gegend von Ahlen berichten. Die erste Probe entstammt einem abgebauten südlichen Stollen der Zeche Westfalen in 1035 m Tiefe, der jetzt zugesezt wird, fast genau unter der Ausströmungsstelle im Bett der Werse.<sup>2)</sup> Hier war die Luft an einer Stelle etwas mit Methan angereichert, wie sich mittels einer an die Decke des Stollens gehaltenen Davylampe erkennen ließ. Unsere Analyse einer hier genommenen Gasprobe hat ergeben: 2,5% Methan und 0,0032% Helium (nach Abzug des Heliums aus den 97,5% Luft). Also auf Methan umgerechnet rund 0,13% Helium. Infolge des geringen Methangehaltes ist die Analyse natürlich nicht sehr genau, doch läßt sich schon daraus ersehen, daß das Verhältnis Methan : Helium 1000 m tief unter der Werse dem in der Ahlemer Gasquelle recht ähnlich ist.

Die zwei andern Proben stammen aus einem nördlichen Stollen des Baufeldes in 960 m Tiefe. Die eine hier genommene Probe war praktisch reine Luft, mit nur 0,1% Methan; bei einem so geringen Methangehalt ist eine Bestimmung des neben dem Neon-Helium aus Luft etwa noch vorhandenen Überschusses von Helium auch mit unserer Methode nicht mehr möglich. (Die Grenze liegt bei rund 1% Methan neben 99% Luft.) Die andere uns gesandte Probe aus demselben Stollen enthielt dagegen relativ viel Methan; wir fanden 16,1% Methan und 0,014% Helium (nach Abzug des aus den 83,9% Luft stammenden Heliums).<sup>3)</sup> Also auf Methan umgerechnet 0,09%

<sup>1)</sup> Der Gewerkschaft Westfalen sagen wir für die öftere Übersendung von Gasproben und die Ermöglichung eigener Probenahmen unseren verbindlichsten Dank.

<sup>2)</sup> Es sei erwähnt, daß dieser Stollen einer der tiefsten im Steinkohlenbergbau überhaupt ist.

<sup>3)</sup> Das Neon-Helium dieser Probe ließ schon spektroskopisch erkennen, daß hier mehr Helium als im Luftverhältnis vorhanden ist; bei der Probe aus dem südlichen Stollen war dagegen spektroskopisch nicht die geringste Andeutung einer Anreicherung von Helium zu erkennen — diese spektroskopische Unempfindlichkeit des Neons gegen Helium ist wohl bekannt —, trotzdem aber konnte der Heliumüberschuß berechnet werden.

Helium, ein Wert, der mit dem im südlichen Stollen gefundenen (0,13%) nahe übereinstimmt.

Tabelle 5.

Probe	Datum	Prozentische Zusammensetzung der Gase						$\frac{100 \text{ He}}{\text{CH}_4}$
		O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	Ne—He	He	
Gasquelle in der Werse	1923 <sup>1)</sup>	0,7	92,2	6,7	—	—	—	0,21
	X. 1926	—	—	—	0,08	0,19	0,19	—
	VII. 1928	0,5	91,5	7,7	0,14	0,184	0,184	0,20
Südl. Stollen, 1035 m tief	VII. 1928	20,3	2,5	76,2	1,0	0,0058	0,0032	0,13
Nördlicher Stollen, 960 m tief	VII. 1928	20,78	0,1	78,2	0,9	0,0025	?	?
		17,53	16,1	65,71	0,64	0,016	0,014	0,09
		1	2	3	4	5	6	7

In der Tab. 5 haben wir die Ergebnisse der drei Analysen von Grubenluft mit denen des Gases aus der Werse zusammengestellt. Bezüglich der Bedeutung der einzelnen Spalten der Tabelle und der Art der Berechnung sei folgendes gesagt. Der Sauerstoffgehalt in Spalte 1 ist durch Absorption mit Pyrogallol bestimmt, der Methangehalt in Spalte 2 durch Explosion mit Sauerstoff.<sup>2)</sup> Der Stickstoff in Spalte 3 ist als Restgas, abzüglich der Gesamtedelgase, bestimmt. Das Argon (Spalte 4) ist aus der Differenz Gesamtedelgase minus Gesamt-Neon-Helium gefunden. Der Neon-Heliumwert in Spalte 5 ist durch direkte Messung nach Adsorption des Argon gewonnen. Wird hiervon jene Menge Neon-Helium subtrahiert, die im Luftverhältnis dem Argon in 4 entspricht, so erhält man den Prozentgehalt der Probe an Helium, das aus dem Erdgas stammt. Dieser Wert ist in Spalte 6 angegeben. In Spalte 7 endlich ist dieser Heliumwert auf Prozente des in der Probe enthaltenen Methans umgerechnet.

Aus dieser letzten Spalte der Tab. 5 können wir den Schluß ziehen, daß das in 1035 m und in 960 m Tiefe auftretende Methan — wovon das erstere genau unterhalb der Wersequelle, das letztere etwa 500 m weiter nördlich entnommen ist — einen Heliumgehalt

<sup>1)</sup> Analyse nach TH. WEGNER, l. c.

<sup>2)</sup> Bei Grubenluftproben kann der Methangehalt bzw. der Gehalt der Probe an Erdgas ziemlich genau schon aus dem Sauerstoffgehalt berechnet werden, indem man die Prozentzahl des gefundenen Sauerstoffes von 20,8, dem Sauerstoffgehalt der Luft, subtrahiert und die erhaltene Differenz (= fehlender Sauerstoff) auf fehlende Luft umrechnet. Z. B. enthielt die Grubenluft aus dem südlichen Stollen nach unserer Analyse 20,3% Sauerstoff, also 0,5% weniger als Luft; das entspricht  $\frac{0,5 \cdot 100}{20,8} = 2,4\%$  Erdgas, in guter Übereinstimmung mit dem direkt gefundenen Methanwert 2,5%.



aufweist, der rund die Hälfte des Heliumgehalts des Methans aus der Welse beträgt. Damit ist bewiesen, daß bereits hier eine Vermischung von Helium und Methan stattgefunden hat. Da in dieser Tiefe der Heliumgehalt aber nur halb so groß wie an der Erdoberfläche ist, ist der nähere geologische Vorgang noch nicht klar. Es kann sein, daß das an Helium reichere Methan vor dem Eintritt in das Bergwerk durch heliumarmes Methan verdünnt wird; oder daß das in der Tiefe vorhandene heliumärmere Methan auf dem Weg zur Erdoberfläche noch Helium aufnimmt; oder — was uns die wahrscheinlichste Deutung scheint —, daß auf diesem Wege das Helium gegenüber dem Methan infolge seiner größeren Diffusionsgeschwindigkeit angereichert wird.<sup>1)</sup> (Eine Unterstützung dieses rein mechanischen Anreicherungsprozesses durch chemische Umsetzung oder Absorption des Methans ist selbstverständlich auch denkbar.)

Da unseres Wissens solche Untersuchungen über die Änderung des Heliumgehaltes von Erdgasen an einer und derselben Stelle in Abhängigkeit von der Tiefe noch nicht gemacht worden sind, aber auf diesem Wege manche Klärung zu erwarten ist, beabsichtigen wir, auch noch andere Grubengase aus verschiedener Tiefe auf Helium und Methan zu analysieren.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir bestens für die uns für diese Arbeit gewährte Unterstützung.

<sup>1)</sup> Auf diesem Vorgang beruht vielleicht auch die für die nordamerikanischen Erdgasvorkommen geltende Regel, daß die in den oberen geologischen Schichten entspringenden „seichten“ Gase meist reicher an Helium als die „tiefen“ Gase sind (s. G. S. ROGERS, l. c. S. 23).

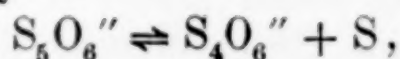
*Berlin, Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1928.

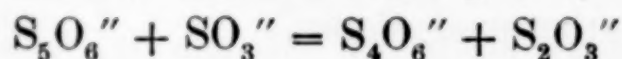
## Der Nachweis von Pentathionsäure neben schwefliger Säure.

Von ADOLF CZERNOTZKY.

Pentathionat gibt in wäßriger Lösung, wie bekannt, mit Lauge eine weiße Trübung von ausgefallenem Schwefel. Es zerfällt gemäß dem Gleichgewicht

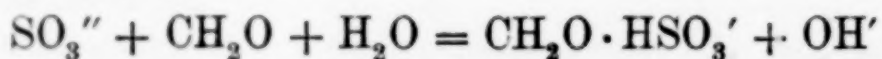


welches durch Hydroxylionen nach rechts verschoben wird, in Tetrathionat und Schwefel. Der auf dieses Verhalten gegründete qualitative Nachweis läßt sich nur erbringen, wenn keine oder nur sehr geringe Mengen schwefliger Säure gleichzeitig anwesend sind. Neutralisiert man nämlich eine schwefligsäurehaltige Pentathionsäurelösung mit Lauge, so reagiert das sich bildende Sulfit sofort mit dem Pentathionat nach der Gleichung



unter Bildung von Tetrathionat und Thiosulfat. Es kann also keine Schwefelabscheidung mehr stattfinden. Die Reaktion mit ammoniakalischer Silberlösung (Braunfärbung) versagt aus dem gleichen Grunde.

Durch einen einfachen Kunstgriff gelingt es jedoch Pentathionsäure auch dann nachzuweisen, wenn schweflige Säure in den zu untersuchenden Lösungen vorherrscht. Man hat nur nötig vor dem Laugenzusatz den Lösungen eine zur Bindung des Sulfits hinreichende Menge Formaldehydlösung (35—40%) zuzufügen.<sup>1)</sup> Sulfit reagiert nämlich, wie ich schon vor längerer Zeit fand, rascher mit dem Formaldehyd unter Bildung von Formaldehydbisulfit im Sinne der Gleichung:



als mit dem Pentathionat nach dem oben angeschriebenen Formelbilde. Die Reaktion ist in dieser Ausführungsform spezifisch für Pentathionat und noch höhere Polythionate. Thioschwefelsäure, Tetra- und Trithionat stören nicht; lediglich das Ion  $[(\text{HSO}_3)_2\text{S}]'$ ,

<sup>1)</sup> 5 cm<sup>3</sup> Formaldehyd (35%) genügen zur Bindung von 0,1 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.  
KURTENACKER, Z. analyt. Chem. 64 (1924), 56.



welches in der gelben Lösung, die beim Vermischen von starker Thiosulfat- und Schwefligsäurelösung entsteht, sich vorfindet, gibt beim Herabsetzen der Acidität auch Schwefelabscheidung.<sup>1)</sup> Mit Hilfe der neuen Reaktion gelingt es z. B. leicht, in einer angesäuerten verdünnten Thiosulfatlösung die Bildung von Pentathionsäure zu zeigen.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit dieser Reaktion vermischte ich bei den Versuchen 1—3 je 10 cm<sup>3</sup> einer frisch bereiteten 0,32-m Schwefligsäurelösung mit 1—10 cm<sup>3</sup> einer gleichfalls frischen salzsauren 0,064-m Pentathionsäure, fügte sofort 5 cm<sup>3</sup> Formaldehyd (35%) hinzu und machte unter Verwendung eines Tropfens Methylorange als Indikator mit 1 Tropfen 10% iger Natronlauge alkalisch. Die Pentathionsäurelösung wurde hergestellt durch Verdünnen einer salzsauren 17% igen Pentathionsäure, welche frei von anderen Schwefelverbindungen war. Bei den Versuchen 4—8 wurden je 10 cm<sup>3</sup> 0,032-m schwefliger Säure, bei Nr. 4 mit 1 cm<sup>3</sup> 0,064-m Pentathionsäure, bei den übrigen Versuchen mit 1—5 cm<sup>3</sup> einer 10fach verdünnten Pentathionsäure gemischt, 1 cm<sup>3</sup> Formaldehyd zugefügt und mit Lauge wie oben schwach alkalisch gemacht.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nr.	HSO <sub>3</sub> ' Mole/l	S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> '' Mole/l	Beobachtungen
1	12,8 · 10 <sup>-2</sup>	25,6 · 10 <sup>-3</sup>	Nach 1 Sek. Trübung, wird stärker
2	21,3 · 10 <sup>-2</sup>	6,8 · 10 <sup>-3</sup>	„ 15 „ deutl. Trübung, wird stärker
3	21,3 · 10 <sup>-2</sup>	4,3 · 10 <sup>-3</sup>	„ 1 „ kaum sichtb. Opaleszenz, wird stärker
4	2,7 · 10 <sup>-2</sup>	5,4 · 10 <sup>-3</sup>	„ 1 „ schwache Opaleszenz, wird stärker
5	2,1 · 10 <sup>-2</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>	„ 1 „ sehr schwache Opal., wird stärker
6	2,1 · 10 <sup>-2</sup>	1,3 · 10 <sup>-3</sup>	„ 2 „ sehr schwache Opal., nach 2—3 Min. deutl. zu sehen
7	2,7 · 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	„ 2 „ kaum sichtbare Opal., nach 2—3 Min. deutl. zu sehen
8	3 · 10 <sup>-2</sup>	0,6 · 10 <sup>-3</sup>	Bleibt klar

Es lassen sich also noch etwa 4 Millimole S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>'' im Liter neben 200 Millimolen schwefliger Säure erkennen, wenn man 10 cm<sup>3</sup> der Flüssigkeit mit 5 cm<sup>3</sup> Formaldehyd versetzt, schwach alkalisch macht und das Gemisch einige Minuten hindurch beobachtet. Eine erst nach längerer Zeit eintretende Trübung ist nicht für Pentathionsäure charakteristisch. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei etwa 1 Millimol S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>'' pro Liter, wobei gleichzeitig noch etwa die 25fache Menge an schwefliger Säure vorhanden sein kann. Sie ist

<sup>1)</sup> A. KURTENACKER u. A. CZERNOTZKY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 175 (1928), 231.

also ebenso empfindlich wie der Nachweis des Pentathionates mit Lauge in reinen Pentathionatlösungen.<sup>1)</sup>

Da es nicht ausgeschlossen war, daß innerhalb der kurzen Zeit des Mischens die Pentathionsäure meßbar mit der schwefligen Säure reagierte, ist die Empfindlichkeit der Reaktion möglicherweise noch etwas größer als sie gefunden wurde.

Man kann die Formaldehyd-Laugenreaktion übrigens auch zu einer bedeutenden Verfeinerung des Pentathionatnachweises neben Tetrathionat verwenden. FOERSTER und HORNIG<sup>2)</sup> fanden, daß die Empfindlichkeit der Pentathionatreaktion mit Lauge durch Tetrathionat erheblich beeinträchtigt wird. Dies ist so zu erklären, daß durch eine Folgereaktion, nämlich durch das aus dem Tetrathionat durch Laugenzersetzung erzeugte Sulfit der Schwefel unter Thio-sulfitbildung verbraucht wird. Setzt man jedoch den zu prüfenden Lösungen vorher einige Tropfen Formaldehyd zu, so wird das Sulfit abgebunden und der Schwefel scheidet sich aus.

<sup>1)</sup> FOERSTER u. HORNIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 125 (1922), 102.

<sup>2)</sup> l. c.

*Brünn, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1928.



## Über mehrkernige Kobaltamine und über eine ergiebige Herstellungsweise des Nichtelektrolyten $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

VON ERWIN BIRK.

Unter den Ammoniakaten des dreiwertigen Kobalts sind nur drei Verbindungen der „Nichtelektrolyte“ bekannt: das Trinitrito-triammin-kobalt  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ , das Trinitrato-triammin-kobalt  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$  und das Trichloro-triammin-kobalt  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ . Die letzte Verbindung ist dadurch bemerkenswert, daß auch die im Kern des Komplexes befindlichen Anionen einfache Ionen sind. Das Trichloro-triammin-kobalt ist damit das am einfachsten zusammengesetzte Ammoniakat des dreiwertigen Kobalts, und beansprucht gerade in dieser Hinsicht, und im Vergleich mit den anderen reinen Amminen und Aquoamminen des Kobaltichlorids ein ganz besonderes Interesse.<sup>1)</sup> Während aber die beiden anderen Nichtelektrolyte, die Nitrato- und Nitritoverbindungen schon lange bekannt und recht leicht darstellbar sind, ist das Trichloro-triammin-kobalt erst 1906 von A. WERNER<sup>2)</sup> auf sehr umständlichem Wege aufgefunden und hergestellt worden.

Bei dieser grundlegenden Arbeit über das Trichloro-triammin-kobalt wurde A. WERNER von dem Gedanken geleitet, daß er als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieses unbekannten Nichtelektrolyten ein Kobaltamin wählen müsse, welches bereits den Triamminkomplex enthielt, und der gesuchten Verbindung strukturell möglichst nahe stand. Als solches kam nur das ebenfalls nicht leicht zugängliche Dichloro-aquo-triammin-kobaltichlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  in Frage, das als „Dichrokobaltchlorid“ bereits seit langem bekannt war<sup>3)</sup>, und sich von dem Trichloro-triammin-kobalt nur durch eine Aquogruppe unterscheidet. Durch vorsichtiges Behandeln von Dichro-

<sup>1)</sup> Volumenchemische Messungen und Vergleiche bei: E. BIRK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **158** (1926), 111; **164** (1927), 241; W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **164** (1927), 245.

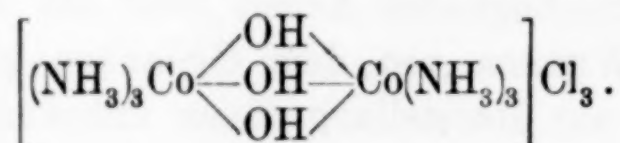
<sup>2)</sup> A. WERNER, *Ber.* **39** (1906), 2673.

<sup>3)</sup> F. ROSE, Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen. Heidelberg 1871.

chlorid mit konzentrierter Natronlauge erhielt A. WERNER in äußerst geringer Ausbeute ein rotes Salz unbekannter Konstitution. Nur bei ganz sorgfältiger Durchführung der Operation werden, wie sich der Verfasser überzeugen konnte, aus 10 g Dichrochlorid etwa 1 g des roten Körpers gewonnen. Die Aufspaltung dieser unbekannten Verbindung mit konzentrierter Salzsäure führte dann endlich zu dem gesuchten Nichtelektrolyten  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ , der dabei wiederum in kleinster Ausbeute, aus 10 g des roten Salzes nur 0,4 g, als leuchtend blaugrünes, kristallines Pulver erhalten wurde.

Das Trichloro-triammin-kobalt wird von Wasser nur äußerst schwer angegriffen und dabei unter Hydratation zu Dichrochlorid gelöst. Dieses Verhalten ist durchaus eigentümlich für Nichtelektrolyte verschiedener Komplexbildner. Trinitrato-triammin-kobalt und das ganz analoge Trichloro-triammin-chrom und Tribromo-triammin-chrom, sowie die gleichen Verbindungen der Rhodium- und Iridiumammoniakate sind ebenfalls nur unter Wassereinlagerung (Aquo-amminbildung) löslich.

In einer späteren Arbeit klärte A. WERNER<sup>1)</sup> dann die Konstitution der neuen roten Verbindung auf, die er als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Nichtelektrolyten erhalten hatte. Er erkannte, daß der Körper einer neuen Verbindungsreihe angehörte, die er als Hexammin-triol-dikobaltiake bezeichnete. Die Verbindungen dieser Reihe enthalten zwei Triammin-kobaltgruppen, die durch drei OH-Brücken (Ol-Brücken) zu einem zweikernigen Komplex verbunden sind.



Die Aufspaltung mit Salzsäure müßte demnach zu gleichen Teilen den Nichtelektrolyten und die Triaquo-triamminverbindung liefern. Tatsächlich entsteht allerdings zum größten Teil Dichrochlorid, doch dürfte ein Aufspalten des Triolchlorids mit Salzsäure bei sehr niedriger Temperatur, etwa  $-30^\circ$  zu bedeutend besseren Ausbeuten an  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  führen. Die Herstellung des Trichloro-triammin-kobalts bildet somit ein Analogon zu der Darstellung von Cis-dichloro-tetrammin-kobaltichlorid (Violeochlorid), die ebenfalls von A. WERNER<sup>2)</sup> aufgefunden wurde.

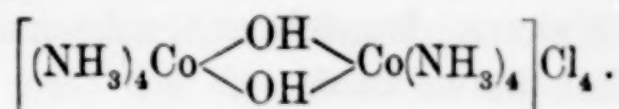
Zu dieser Verbindung gelangt man durch Aufspaltung einer

<sup>1)</sup> A. WERNER, *Ber.* 40 (1907), 4834.

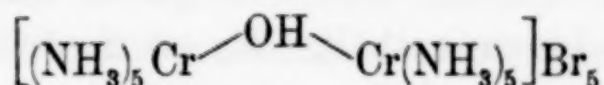
<sup>2)</sup> A. WERNER, *Ber.* 40 (1907), 4817.



zweikernigen Komplexverbindung mit zwei Ol-Brücken, dem Octammin-diol-dikobaltichlorid:



Auch die Aufspaltung eines zweikernigen Ammoniakates mit nur einer Ol-Brücke ist bekannt, und zwar bei der Zerlegung von Rhodochrombromid:



durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in zwei Mol Bromopentammin-chromibromid.<sup>1)</sup>

Zur Darstellung des Trichloro-triammin-kobalts ist also die Herstellung des Hexammin-triol-dikobaltichlorids (nunmehr Triolchlorid genannt) unbedingt erforderlich. A. WERNER fand bei seiner Untersuchung über diese Verbindungsreihe noch mehrere Wege zu ihrer Herstellung, die zum Teil dem ersten unter Verwendung von Dichrochlorid wesentlich überlegen sind. Er stellte fest, daß sich das Triolsulfat recht leicht und in befriedigender Ausbeute gewinnen läßt durch eine Art von Kondensation von Chloro-diaquo-triammin-kobaltisulfat mit Bromkalium. Leider ist aber auch dieses Ausgangsmaterial nur auf Umwegen über das Dichrochlorid darstellbar. Das erhaltene Triolsulfat muß dann unter beträchtlichen Verlusten in das Triolchlorid verwandelt werden. Aber A. WERNER<sup>2)</sup> hat in seiner Arbeit über die Triolverbindungen nicht besonders auf die Spaltung des Triolchlorids zu dem Nichteлектроlyten hingewiesen, und auch das Handbuch von GMELIN-KRAUT<sup>3)</sup> gibt keinerlei Angaben hierüber. Weder wird bei den Angaben über die Herstellung von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ <sup>4)</sup> darauf hingewiesen, daß das „rote komplexe Salz unbekannter Konstitution“ Triolchlorid ist, noch bei dem ausführlichen Zitat über dieses Triolchlorid<sup>5)</sup> seine Bedeutung für die Herstellung des Nichteлектроlyten und seine Aufspaltbarkeit durch Salzsäure erwähnt. Es bleibt also im allgemeinen nur der klassische Weg von A. WERNER übrig, der leider so überaus langwierig ist und zu sehr schlechten Ausbeuten führt.

<sup>1)</sup> S. M. JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* (2) 25 (1882), 398.

<sup>2)</sup> A. WERNER, *Ber.* 40 (1907), 4834.

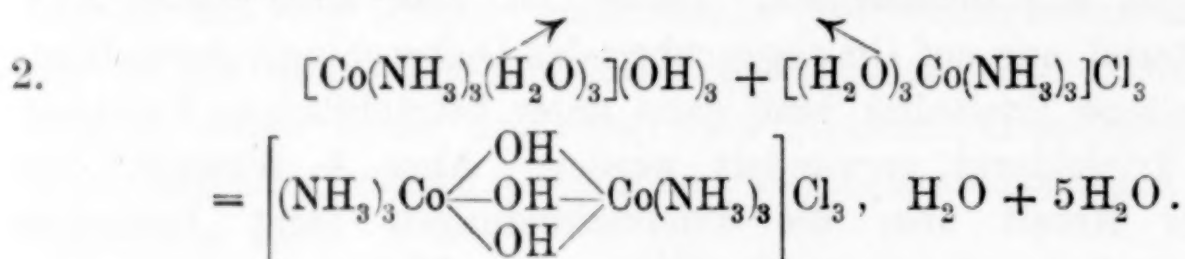
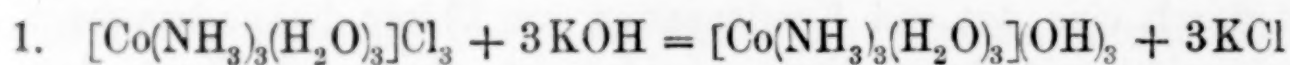
<sup>3)</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch V, 1 (1909).

<sup>4)</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch V, 1 (1909), S. 466.

<sup>5)</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch V, 1 (1909), S. 1517.

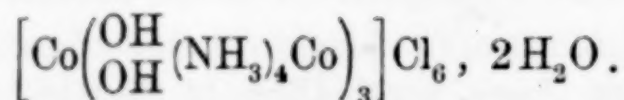
Es zeigte sich nun, daß eine geeignete Wahl der Ausgangssubstanzen und der Verarbeitung unter Beibehaltung des Grundgedankens von A. WERNER dennoch mit sehr guten Ausbeuten an Triolchlorid zum Ziel führen kann.

Bei der eingangs skizzierten Arbeitsweise benutzte A. WERNER das Dichrochlorid. Dabei fällt es auf, daß bei der Einwirkung von Natronlauge auf 2 Mol Dichrochlorid im ganzen 4 Atome Chlor aus dem Komplex entfernt werden müssen, da das entstehende Triolchlorid nur Cl-Ionen enthält. Es ist zunächst wahrscheinlich, daß hierin der Grund für die geringen Ausbeuten an Triolchlorid liegt. Wesentlich aussichtsreicher erschien es von dem Triaquo-triammin-kobaltichlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$  auszugehen. In der Tat führte die Einwirkung von Kalilauge auf diese Verbindung zu ganz vorzüglichen Ausbeuten an Triolchlorid. Der Reaktionsvorgang dürfte wahrscheinlich derart sein, daß zunächst aus 1 Mol Triaquo-triammin-kobaltichlorid und 3 Molen Kaliumhydroxyd 1 Mol Triaquo-triammin-kobaltihydroxyd entsteht. Da dieses sicherlich unstabil ist, lagert es sich mit einem zweiten Mol Triaquo-triammin-kobaltichlorid unter Wasseraustritt zu dem Triolchlorid zusammen:



Das so entstandene Triolchlorid läßt sich dann leicht mit Ammoniumchlorid aussalzen und abfiltrieren. Es ist bereits vollkommen rein.

Nach seiner Abscheidung hinterbleibt eine dunkelbraune Lösung, aus der mit Alkohol ein braunes Salz fast quantitativ ausfällbar ist. Dieses braune Ammoniakat ist ganz besonders interessant, denn es entsteht aus Triolchlorid durch Polymerisation und wurde bisher in dieser Entstehungsart nicht beobachtet. Es ist Dodekammin-hexol-tetrakobaltichlorid:



Dabei ist bemerkenswert, daß langsame Arbeitsweise das Gleichgewicht wesentlich zugunsten der Hexolverbindung verschiebt. Man erhält so als Nebenprodukt bei der Herstellung von Triolchlorid



den Rest an Kobaltiakten als reines Hexolchlorid. Diese Verbindung wurde erstmalig von S. M. JÖRGENSEN<sup>1)</sup> gefunden; die Konstitution und Polymerisationsisomerie mit der Triolverbindung stellte jedoch erst A. WERNER<sup>2)</sup> fest. Da die Hexolammoniakate das Ammoniak als Tetrammin-kobaltgruppen enthalten, entstehen bei der Spaltung mit Salzsäure, ähnlich wie bei den Octammin-diol-kobaltiakten, Cis-di-Di-aquo-tetrammin-kobaltverbindungen. Das vierte Kobaltatom liegt bei der Spaltung als  $\text{CoCl}_3$  vor, und zerfällt demgemäß in  $\text{CoCl}_2$  und freies  $\text{Cl}_2$ . Diese Entwicklung von Chlorgas ist ein besonderes Kennzeichen der Hexolkobaltiake. Für Untersuchungen an dieser Verbindungsreihe ist der neue Herstellungsweg sehr vorteilhaft, da bei sehr guter Ausbeute ein besonders reines Präparat gewonnen wird.

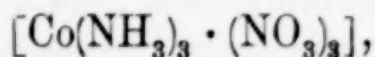
Die guten Erfahrungen, die bei der geschilderten Darstellung des Triolchlorids gemacht wurden, ließen die Vermutung zu, daß sich auch der erste Weg von A. WERNER verbessern ließe, und in der Tat konnte durch Einwirkung von KOH auf Dichrochlorid ein Reaktionsgemisch hergestellt werden, aus dem sich durch Aussalzen mit Ammoniumchlorid eine etwa achtmal höhere Ausbeute an Triolchlorid erzielen ließ, als sie A. WERNER erreicht hatte. Die Löslichkeit des Triolchlorids ist zu groß, als daß eine Abkühlung des Reaktionsgemisches (A. WERNER) allein zur Abscheidung der Verbindung genügt. In der Mutterlauge entstehen in diesem Fall keine Hexolverbindungen. Durch Zusatz von Alkohol sind lediglich Aquo-amine ausfällbar. Dieser Herstellungsweg für das Triolchlorid ist jedoch dem ersten unter Benutzung von Triaquo-triammin-kobaltichlorid als Ausgangsmaterial in der Ausbeute wesentlich unterlegen.

### Experimenteller Teil.

#### I. Darstellung von Hexammintriol-dikobaltichlorid aus Triaquo-triammin-kobaltichlorid.

##### 1. Herstellung des Ausgangsmaterials.

Als Ausgangssubstanz dient Trinitrato-triamminkobalt,



das nach der ausgezeichneten Vorschrift von S. M. JÖRGENSEN<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> S. M. JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 16 (1898), 190.

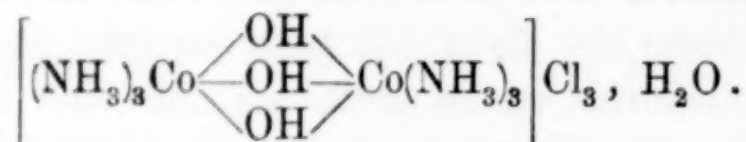
<sup>2)</sup> A. WERNER, *Ber.* 40 (1907), 2113.

<sup>3)</sup> S. M. JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 5 (1894), 185.

leicht hergestellt werden kann. Die Umwandlung dieses Nicht-elektrolyten in Triaquo-triammin-kobaltichlorid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ , erfolgt in Anlehnung an A. WERNER<sup>1)</sup> auf folgende Weise:

10 g Trinitrato-triamminkobalt werden mit etwa 5 cm<sup>3</sup> Wasser und einigen Tropfen verdünnter Essigsäure überschichtet und bei Wasserbadtemperatur zu Triaquo-triammin-kobaltinitrat gelöst.<sup>2)</sup> Die tiefdunkelrote Lösung wird von ganz geringen Mengen von Kobaltoxyden abfiltriert, mit Eis-Kochsalzgemisch so tief wie irgend möglich gekühlt, und dann mit Salzsäure versetzt, die bei  $-20^\circ$  mit HCl-Gas gesättigt wurde. Dabei scheidet sich das Triaquo-triammin-kobaltichlorid in blutroten, schweren Kristallen aus. Durch Einleiten von Salzsäuregas kann man die Ausbeute noch etwas erhöhen. Längeres Stehenlassen ist unbedingt zu vermeiden, da sonst Dichrosalze entstehen. Man filtriert die Lösung mit den Kristallen durch eine Jenaer Glasfrittennutsche und wäscht das Salz mit Alkohol und Äther. Die Ausbeute schwankt je nach der Arbeitsweise, und beträgt im Mittel etwa 5–8 g Triaquo-triammin-kobaltichlorid.<sup>3)</sup>

## 2. Darstellung von Hexammin-triol-dikobaltichlorid,



10 g Triaquo-triammin-kobaltichlorid werden in einem 50 cm<sup>3</sup> fassenden Becherglas in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Aus einer Bürette läßt man dann langsam, unter dauerndem Umschütteln, 3,1 cm<sup>3</sup> Kalilauge (10 g KOH auf 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) hinzufließen.<sup>4)</sup> (Dauer etwa 5 Minuten.) Hierbei färbt sich die Lösung dunkelbraun und zeigt gegen Ende der Reaktion einen ganz leichten Ammoniakgeruch. Nun fügt man reichlich festes Ammoniumchlorid zu dem Reaktionsgemisch, bis die Ausscheidung der Triolverbindung beginnt. Sollte Ammoniumchlorid im Überschuß ungelöst bleiben, so kann es bei

<sup>1)</sup> A. WERNER, *Ber.* 39 (1906), 2678.

<sup>2)</sup> Ein Versuch, durch Behandeln von Triaquo-triammin-kobaltinitrat mit Kalilauge direkt zu Hexammin-trioldikobaltinitrat zu gelangen, schlug vollkommen fehl.

<sup>3)</sup> Längeres Aufbewahren der trocknen Verbindung ist ebenfalls zu vermeiden, da bereits nach einigen Tagen, auch unter Luftabschluß, Umwandlung zu der stabilen Pentamminstufe, dem Chloro-diaquo-triammin-kobaltichlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$  erfolgt.

<sup>4)</sup> Es ist wahrscheinlich, daß auch die Anwendung einer äquivalenten Menge feuchten Silberoxyds zu guten Resultaten führen würde.



späterem Auflösen in Wasser und Umfällen mit Alkohol leicht entfernt werden. Die Abscheidung der verfilzten Nadeln von Triolchlorid ist so reichlich, daß das ganze Reaktionsgemisch halb-fest wird. Nach höchstens einstündigem Stehen wird das Triolchlorid abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen.

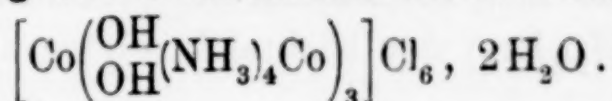
Man erhält aus 10 g Triaquo-triammin-kobaltichlorid 5 g Hexammin-triol-dikobaltichlorid.

#### Analyse.

0,1191 g Substanz ergaben 0,0354 g Kobalt und 0,1298 g Silberchlorid.

Co gef. 29,73%, ber. 29,82%. Cl gef. 26,98%, ber. 26,90%.

### II. Darstellung von Dodekammin-hexol-tetrakobaltichlorid.



Das tiefbraune Filtrat des Reaktionsgemisches bei der Herstellung von Hexammin-triol-dikobaltichlorid aus Triaquo-triammin-kobaltichlorid wird mit 30—50 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt und nach einigem Stehen filtriert. Man erhält dann etwa 3—4 g des Dodekammin-hexol-tetrakobaltichlorids in verfilzten Kristallen, die mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

#### Analyse.

0,0918 g Substanz ergaben 0,0275 g Co und 0,1001 g AgCl.

Co gef.: 29,95%, ber.: 29,82%. Cl gef.: 26,98%, ber.: 26,90%.

### III. Darstellung von Hexammin-triol-dikobaltichlorid aus Dichrochlorid.

Man erhält das Dichrochlorid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , am besten nach der Vorschrift von S. M. JÖRGENSEN<sup>1)</sup> durch Behandeln von Trinitrito-triammin-kobalt mit Salzsäure.

10 g Dichrochlorid werden mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser gründlich verrührt und dann, wie oben angegeben, mit 3,5 cm<sup>3</sup> Kalilauge gleicher Konzentration, ganz langsam versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch mit reichlich Ammoniumchlorid gefällt. Nach einigen Stunden hat sich das Hexammin-triol-dikobaltichlorid in prächtigen, leuchtend granatroten, großen Prismen abgeschieden, die mit etwas überschüssigem Ammoniumchlorid vermengt sind. Zur Trennung wird das abfiltrierte Salzgemisch in wenig Wasser gelöst und dann sofort das Triolchlorid mit Alkohol gefällt. Man erhält es jetzt in Form von helleren verfilzten Nadeln. Die Ausbeute beträgt 3,5—3,8 g.

<sup>1)</sup> S. M. JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **14** (1897), 418; **17** (1898), 475.

**IV. Darstellung des Nichteлектроlyten  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .**

Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift von A. WERNER<sup>1)</sup>, indem man 10 g festes Hexamin-triol-dikobaltichlorid mit 30 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure innig verreibt. Die Ausbeute läßt sich jedoch wesentlich erhöhen, wenn man zur Umsetzung eine bei möglichst tiefer Temperatur gesättigte Salzsäure verwendet.

**Analyse.**

0,1350 g Substanz ergaben 0,0367 g Co und 0,2677 g AgCl.

Co gef.: 27,19%, ber.: 27,25%. Cl gef.: 49,06%, ber.: 49,15%.

Es ist wahrscheinlich, daß durch Umsetzung von Hexamin-triol-dikobaltibromid mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure auch das Bromid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]$  der Nichteлектроlytenreihe darstellbar ist.

Herrn Prof. W. BILTZ sei an dieser Stelle ganz besonderer Dank ausgesprochen für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Bereitstellung der Arbeitsmittel des von ihm geleiteten Institutes.

<sup>1)</sup> A. WERNER, *Ber.* 39 (1906), 2678.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1928.



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**  
In Göttingen In Frankfurt a. M.

Mit einer Tafel



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 1. November 1928